

THESES

PRESENTEES A L'UNIVERSITE I DE NANCY  
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES  
PAR

Yvon GOUSTY

Ingénieur E.N.S.I.C.  
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIERE THESE

LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS  
PUR OU EN PRESENCE D'ADDITIFS

DEUXIEME THESE

LES SPECTROSCOPIES DE PHOTOELECTRONS :  
LEUR APPLICATION A L'ANALYSE DE GAZ

SOUTENUES LE

1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

|     |              |            |
|-----|--------------|------------|
| M.  | M. NICLAUSE  | Président  |
| M.  | X. DUVAL     |            |
| Mme | D. DELAFOSSE | Examineurs |
| M.  | R. MARTIN    |            |







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555415\\_0004](https://archive.org/details/IA41555415_0004)

THESES

PRESENTEES A L'UNIVERSITE I DE NANCY  
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yvon GOUSTY

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIERE THESE

LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS  
PUR OU EN PRESENCE D'ADDITIFS

DEUXIEME THESE

LES SPECTROSCOPIES DE PHOTOELECTRONS :  
LEUR APPLICATION A L'ANALYSE DE GAZ

SOUTENUES LE

1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

|     |              |            |
|-----|--------------|------------|
| M.  | M. NICLAUSE  | Président  |
| M.  | X. DUVAL     | Examineurs |
| Mme | D. DELAFOSSE |            |
| M.  | R. MARTIN    |            |

THESE

PAR M. J. VAN DER WOUDE  
Né le 10 Mars 1900 à Rotterdam

Par

M. J. VAN DER WOUDE

Présenté à la Faculté des Sciences

pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Le 10 Mars 1924

LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2  
EN PRESENCE D'ADDITIONS



Présenté par

M. J. VAN DER WOUDE  
Né le 10 Mars 1900 à Rotterdam

Présenté à la Faculté des Sciences

pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Par

M. J. VAN DER WOUDE  
Né le 10 Mars 1900 à Rotterdam  
Présenté à la Faculté des Sciences  
pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

*A mon Maître*

*Monsieur R. MARTIN*

*Professeur à l'Université I de Nancy*

*et à l'E.N.S.I.C.*

*A Monsieur M. NICLAUSE*

*Professeur à l'Université I de Nancy*

*et à l'E.N.S.I.C.*

*Hommage de respectueuse gratitude*



*A mes parents,*

*A la mémoire de mon beau-père, Monsieur L. SALABERT,*

*A ma femme,*

*A Isabelle et Laurent,*

*Témoignage de vive affection*



## AVANT-PROPOS

*Le présent travail a été effectué dans le cadre de l'Equipe de Recherche n° 136 associée au C.N.R.S., dont Monsieur le Professeur M. NICLAUSE assume la responsabilité.*

*Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur M. NICLAUSE pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches, pour l'aide dont il nous a fait bénéficier. Nous le remercions en particulier d'avoir accepté de présider notre Jury.*

*La présente recherche a été réalisée au Laboratoire de Chimie Radicalaire de Monsieur le Professeur R. MARTIN. Nous tenons à exprimer à notre Maître notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir. Les discussions nombreuses et fécondes dont il nous a fait bénéficier ont rendu ce travail extrêmement enrichissant.*

*Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur X. DUVAL d'avoir accepté de faire partie du Jury chargé d'examiner cette thèse.*

*Nos remerciements s'adressent aussi à Madame D. DELAFOSSE, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique qui a accepté de nous parrainer devant cet organisme et qui nous a encouragé au cours de notre travail de thèse. Malgré l'éloignement, Madame DELAFOSSE a bien voulu faire partie de la commission d'examen : nous la prions de croire à notre respectueuse gratitude.*

*Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Directeur du C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée, et à Monsieur le Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les facilités techniques et administratives dont l'Ecole nous a fait bénéficier.*

*Nous exprimons aussi nos remerciements à Monsieur G.M. CÔME, Maître de Conférences à l'I.U.T. de Génie Chimique de Nancy, qui nous a guidé lors de l'exploitation de nos résultats sur ordinateur, ainsi qu'à Messieurs A. PENTENERO et B. BACH pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre deuxième sujet de thèse.*

*Nous avons trouvé auprès de nos camarades de l'Equipe de Recherche Associée une aide permanente et amicale qui nous a été précieuse : nous leur exprimons notre reconnaissance.*

*Nous ne saurions oublier l'efficace contribution apportée par le personnel technique et administratif. Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur G. DELAVEAU, Souffleur de verre, et Monsieur C. RECEVEUR, Physicien Adjoint Qualifié du C.N.R.S., dont la participation fut précieuse en ce qui concerne la réalisation et la mise au point du matériel utilisé, ainsi que Mesdames D. HAGNIER, N. GROOS et A. WALLERICH à qui nous devons la réalisation matérielle de ce mémoire.*

-:-:-:-:-

PREMIERE THESE

-:-:-

LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS

PUR OU EN PRESENCE D'ADDITIFS

Chapitre III : DISCUSSION. 53

I - Sur les processus élémentaires du schéma cinétique proposé. 53

A - Amorçages des chaînes. 53

B - Décomposition du radical  $\mu$ . . 56

C - Réactions du radical  $\text{CH}_3$ . dans les processus de propagation. 56

D - Réactions de métathèse des radicaux  $\mu$ .,  $\mu'$ .,  $\mu''$ . avec le méthyl-3 pentène-2 cis. 58

E - Terminaisons des chaînes. 61

II - Sur la nature du mécanisme. 63

Conclusion. 65

Deuxième Partie : INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS. 67

Chapitre I : REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS EN PRESENCE DE FAIBLES QUANTITES D' $\text{H}_2\text{S}$ . 71

I - Etude expérimentale. 71

II - Interprétation. 73

1 - Schéma cinétique. 73

2 - Conséquences cinétiques du schéma précédent. 76

3 - Comparaison avec l'expérience. 78

Conclusion. 79

Chapitre II : INFLUENCE DU BUTADIENE-1,3 ET DE L'ISOPRENE SUR LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS. 81

I - Influence du butadiène-1,3. 81

A - Résultats expérimentaux. 81

|                                                                                                           | Page |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <u>Chapitre II</u> : INTERPRETATION.                                                                      | 25   |
| I - Nature du mécanisme.                                                                                  | 25   |
| II - Formation des produits de réaction.                                                                  | 26   |
| A - Nature des processus de propagation des chaînes.                                                      | 26   |
| 1 - Réactions de métathèse.                                                                               | 26   |
| 2 - Additions d'un radical $\beta$ . sur la double liaison du méthyl-3 pentène-2 <i>cis</i> .             | 28   |
| 3 - Décomposition des radicaux $\mu$ . formés.                                                            | 30   |
| B - Interprétation des stoechiométries proposées.                                                         | 34   |
| 1 - Interprétation des stoechiométries principales.                                                       | 34   |
| 2 - Interprétation des stoechiométries mineures.                                                          | 35   |
| III - Caractéristiques cinétiques de la réaction.                                                         | 38   |
| A - Schéma cinétique et conséquences.                                                                     | 38   |
| 1 - Schéma cinétique.                                                                                     | 38   |
| 2 - Conséquences théoriques du mécanisme.                                                                 | 40   |
| B - Confrontation à l'expérience.                                                                         | 44   |
| 1 - Formation du méthane ou de l'isoprène.                                                                | 44   |
| a) Compatibilité de l'expression $V_0$ de la vitesse initiale avec les résultats expérimentaux.           | 44   |
| b) Estimation des paramètres impliqués dans le modèle théorique de $V_0$ . Précision de cette estimation. | 45   |
| c) Interprétation des valeurs expérimentales de $n_0$ et $E_0$ .                                          | 49   |
| 2 - Isomérisation du méthyl-3 pentène-2 <i>cis</i> en diméthyl-2,3 butène-1.                              | 50   |
| a) ordre initial de formation du diméthyl-2,3 butène-1.                                                   | 50   |
| b) Energie d'activation.                                                                                  | 50   |
| 3 - Influence des parois du réacteur                                                                      | 51   |
| Conclusion.                                                                                               | 51   |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V - Exemple de prévision des stoechiométries possibles<br>en utilisant le schéma de la figure 25. | 127 |
| VI - Calculs thermodynamiques appliqués à l'évaluation de<br>constantes de vitesse.               | 129 |
| VII - Détermination par le calcul d'énergies d'activation<br>moyennes, et d'ordre initial.        | 139 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE.</u>                                                                             | 143 |
| <u>FIGURES.</u>                                                                                   |     |

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B - Interprétation                                                                                                         | 82  |
| 1 - Schéma cinétique.                                                                                                      | 82  |
| 2 - Conséquences.                                                                                                          | 84  |
| II - Influence de l'isoprène.                                                                                              | 86  |
| A - Résultats expérimentaux.                                                                                               | 86  |
| B - Interprétation.                                                                                                        | 87  |
| 1 - Schéma cinétique.                                                                                                      | 87  |
| 2 - Conséquences.                                                                                                          | 89  |
| Conclusion.                                                                                                                | 91  |
| <br><u>Chapitre III : INFLUENCE DE FAIBLES QUANTITES D'OXYGENE</u><br>SUR LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS. | 93  |
| I - Résultats expérimentaux.                                                                                               | 93  |
| II - Interprétation.                                                                                                       | 96  |
| A - Interprétation des résultats analytiques.                                                                              | 96  |
| B - Interprétation des résultats cinétiques.                                                                               | 97  |
| Conclusion.                                                                                                                | 98  |
| <br><u>RESUME ET CONCLUSIONS.</u>                                                                                          | 99  |
| <br><u>ANNEXES.</u>                                                                                                        | 109 |
| I - Techniques expérimentales.                                                                                             | 111 |
| II - Analyses chromatographiques.                                                                                          | 115 |
| III - Etude de l'allure en forme de S des courbes de formation<br>des produits primaires principaux au-dessous de 460°C.   | 119 |
| IV - Décomposition des radicaux R., M. et T. .                                                                             | 123 |

# I N T R O D U C T I O N

Les réactions thermiques d'hydrocarbures oléfiniques en  $C_6$  présentent un double intérêt :

- industriel, en tant que source d'isoprène et de butadiène ;
- théorique, car ces réactions sont beaucoup plus complexes que celles des alcanes correspondants et n'ont guère fait, jusqu'ici, l'objet d'études approfondies.

Les publications les plus abondantes concernant ce sujet sont surtout constituées par des brevets. Les articles à caractère plus fondamental n'ont commencé à paraître qu'à partir de 1964.

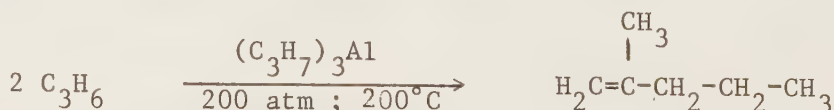
## A - Recherches appliquées.

L'isoprène de haute pureté est recherché en vue de sa polymérisation en polyisoprène cis, caoutchouc synthétique dont les propriétés physiques sont comparables à celles du caoutchouc naturel <sup>(1)</sup>.

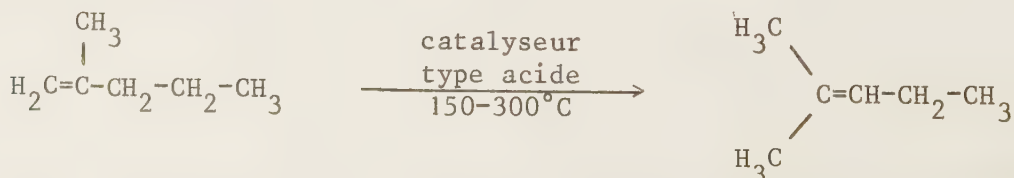
Un procédé de préparation de cet isoprène de haute pureté consiste à pyrolyser, vers 700°C et en phase homogène, certains hexènes obtenus à partir de la dimérisation du propylène.

Les hexènes qui donnent le meilleur rendement en isoprène sont le méthyl-2 pentène-1 <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> et surtout le méthyl-2 pentène-2 <sup>(4)</sup>. Le procédé actuellement exploité est le suivant <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup> :

1ère étape :



2ème étape :





donnent pour chaque oléfine pyrolysée un tableau sommaire des produits de décomposition et une interprétation théorique de leurs résultats, sur la base d'un mécanisme radicalaire de type RICE et HERZFELD.

Dans une série de travaux parus entre 1965 et 1967, TANIEWSKI entreprend l'étude cinétique, en système statique, de la décomposition thermique\* du méthyl-4 pentène-1 (<sup>13</sup>) et du méthyl-2 pentène-1 (<sup>14</sup>), dans le domaine de température 470-530°C. Ses analyses chromatographiques sont moins détaillées que celles de BAAS et VLUGTER : il ne détecte et ne dose que les hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur ou égal à quatre, ce qui exclut l'isoprène, notamment dans le cas de la décomposition du méthyl-2 pentène-1. L'auteur interprète ses résultats par un mécanisme radicalaire en chaînes dans lequel les radicaux allyle (<sup>13</sup>) et méthyl allyle (<sup>14</sup>) sont porteurs de chaîne.

Signalons aussi que des chercheurs russes ont étudié, en système dynamique, la cinétique de la réaction thermique du méthyl-2 pentène-2 éventuellement en présence de HBr et de divers diluants (azote, vapeur d'eau) (<sup>15</sup>). Ces auteurs présentent un tableau des principaux produits de craquage de ce méthyl pentène, et proposent un mécanisme radicalaire en chaînes susceptible de rendre compte des vitesses observées.

En 1967, LADENHEIM et BARTOK (<sup>16</sup>) étudient la réaction thermique en dynamique, vers 510°C et sous une atmosphère, du diméthyl-3,3 butène-1 ; des tableaux de résultats indiquent que des études antérieures mais non publiées ont été effectuées par ces auteurs sur la réaction thermique d'autres oléfines en C<sub>6</sub>. Les analyses ont été conduites par chromatographie et spectrométrie de masse à temps de vol. Un schéma cinétique est proposé, qui pourrait s'appliquer à la réaction thermique de nombreuses oléfines en C<sub>6</sub>.

L'amorçage

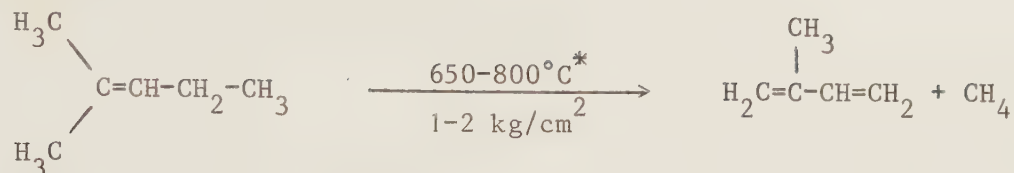


est suivi de deux types principaux de propagation de chaînes impliquant :

---

\* En réalité il s'agit d'une réaction thermique complexe.

3ème étape :



Des brevets et des articles révèlent l'existence d'autres hydrocarbures oléfiniques en C<sub>6</sub> précurseurs d'isoprène. Ce sont :

a) Le méthyl-3 pentène-2 (<sup>5</sup>) (<sup>6</sup>).

Sa pyrolyse conduit à un rendement maximum en isoprène. Sa synthèse ne s'effectue pas à partir de propylène, mais à partir d'éthylène et de butène-2. On peut aussi l'obtenir par isomérisation catalytique du méthyl-2 pentène-1 par exemple (<sup>7</sup>).

b) Le diméthyl-2,3 butène-1 et le diméthyl-3,3 butène-1 (<sup>8</sup>) (<sup>9</sup>).

c) Le diméthyl-2,3 butène-2 (<sup>5</sup>).

d) L'éthyl-2 butène-1 (<sup>10</sup>) (<sup>7</sup>).

## B - Recherches fondamentales.

En 1952, MOLERA et STUBBS (<sup>11</sup>) publient un mémoire sur la décomposition thermique homogène<sup>\*\*</sup>, vers 500°C, de divers alcènes parmi lesquels l'hexène-1. Les moyens analytiques mis en oeuvre n'ont permis ni une analyse détaillée des produits, ni, par suite, une étude cinétique complète de la réaction.

En 1964, paraît une étude analytique par chromatographie gazeuse de la pyrolyse<sup>\*\*</sup> en système dynamique d'oléfines en C<sub>6</sub><sup>\*\*\*</sup> [BAAS et VLUGTER (<sup>5</sup>) (<sup>12</sup>)]. Les auteurs de cette étude ont travaillé dans un domaine de température 750-800°C, à des pressions voisines de une atmosphère ; ils

---

\* Pour améliorer le rendement en isoprène, on utilise un diluant (vapeur d'eau) et un promoteur (iBr par exemple).

\*\* En réalité il s'agit d'une réaction thermique complexe.

\*\*\* Ces oléfines sont : Hexène-1 ; Méthyl-4 pentène-1 ; Méthyl-4 pentène-2 cis ; Méthyl-2 pentène-2 ; Méthyl-2 pentène-1 ; Méthyl-3 pentène-2 ; Diméthyl-2,3 butène-2.

Dans une première partie, nous étudions la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur. Nous exposons d'abord les résultats de l'étude analytique par chromatographie gazeuse (composition des produits de réaction, équations stoechiométriques décrivant la réaction à faible avancement), et ceux de l'étude cinétique. Puis nous interprétons ces résultats en nous attachant plus particulièrement aux caractéristiques cinétiques des produits principaux de la réaction. Enfin nous discutons le schéma proposé à la lumière des données de la littérature.

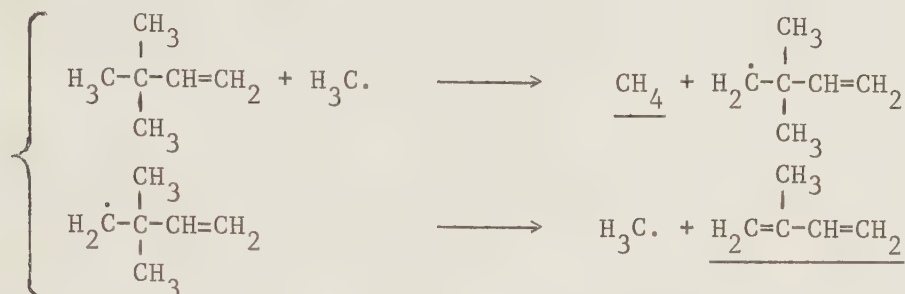
Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous étudions l'influence d'additifs sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis, afin de tenter de confirmer l'interprétation proposée pour la réaction thermique de ce produit pur.

\*

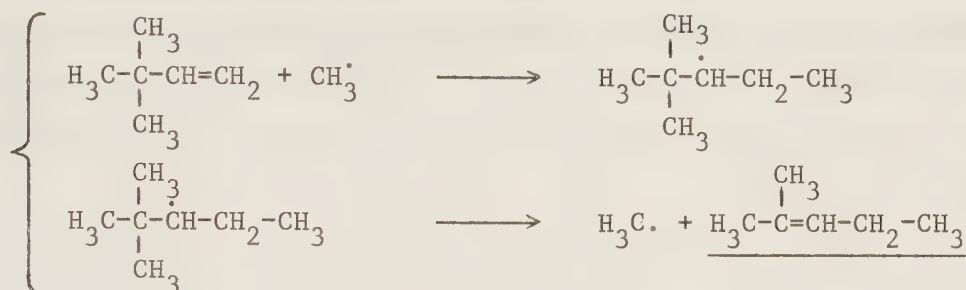
\*

\*

- l'arrachement par le radical  $\text{CH}_3\cdot$  d'un hydrogène de l'hydrocarbure de départ, et la décomposition unimoléculaire d'un radical alkényle :



- l'addition du radical  $\text{CH}_3\cdot$  sur l'oléfine de départ, puis la décomposition du radical obtenu :



Plus récemment, SCHUCHMANN et LAIDLER ont exposé <sup>(17)</sup> les résultats obtenus lors de la réaction thermique du tétraméthyléthylène (diméthyl-2,3 butène-2) en présence et en absence de  $\text{NO}$ , vers  $500^\circ\text{C}$ , dans un système statique. Ils interprètent les produits formés (essentiellement  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  et  $\text{H}_2$ ) en faisant intervenir à la fois des processus radicalaires et des processus moléculaires.

## C - Conclusion.

Les réactions thermiques de mono-oléfines en  $\text{C}_6$  sont mal connues : les stoechiométries de ces réactions n'ont pas été précisées et leurs mécanismes sont encore l'objet de discussions. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre l'étude systématique de la réaction thermique d'une mono-oléfine susceptible de fournir un rendement élevé en isoprène : le méthyl-3 pentène-2 cis. La réaction a été étudiée dans un domaine de température voisin de  $470^\circ\text{C}$ , pour des pressions comprises entre 25 et 100 torrs, à l'aide d'un montage statique à volume constant, dans des réacteurs en Pyrex. Le méthyl-3 pentène-2 cis de départ avait une pureté supérieure à 99,9 % (cf. Annexe I).

*PREMIERE PARTIE*

---

LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS PUR

A L'INSTANT INITIAL



## CHAPITRE I

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### I - ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE.

Cette étude a été effectuée pour des pressions initiales de méthyl-3 pentène-2 cis comprises entre 25 et 100 torrs et dans le domaine de température 435-530°C.

On a utilisé successivement quatre réacteurs en Pyrex :

- deux réacteurs dont les parois n'ont subi aucun traitement préalable ; l'un non garni de rapport surface sur volume (en abrégé s/v) voisin de  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre garni de baguettes de Pyrex ( $s/v = 14 \text{ cm}^{-1}$ ) ;

- deux réacteurs dont les parois ont été préalablement traitées à l'oxyde de plomb (cf. annexe I<sub>C</sub>) ; l'un non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les techniques expérimentales sont décrites dans l'annexe I<sub>B</sub>.

##### 1 - Nature des produits de réaction.

Les produits de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse (cf. annexe II).

Les produits mis en évidence sont les suivants :

Hydrogène, méthane, éthane, éthylène, propène, butadiène-1,3, butène-1 + isobutène, butène-2 cis et trans, méthyl-2 butène-1, méthyl-2 butène-2, isoprène, diméthyl-2,3 butène-1, éthyl-2 butadiène-1,3, méthyl-3 pentadiène-1,3 cis et trans\*.

---

\* De petites quantités de produits lourds, comportant 6 atomes de carbone et plus, peuvent avoir échappé à l'analyse. Ainsi on observe sur les diverses colonnes utilisées, une série de petits "épaulements" dans la traînée du pic de méthyl-3 pentène-2 cis : ces "épaulements" correspondent probablement à des oléfines en C<sub>7</sub>. Remarquons aussi qu'il n'a pas été possible de séparer l'oléfine de départ de petites quantités éventuelles de méthyl-3 pentène-2 trans.



toutefois de l'hydrogène, du propène et du méthyl-3 pentadiène-1,3 (cf. figures 8 et 9).

Tableau I

Influence de l'étendue et du traitement des parois en Pyrex du réacteur sur la composition, extrapolée à l'instant initial, des produits de réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis

$$T = 472^{\circ}\text{C} \quad ; \quad P_0 = 41,3 \text{ torrs}$$

| Réacteurs                  | $\frac{s}{v} = 0,7 \text{ cm}^{-1}$<br>Non traité | $\frac{s}{v} = 14 \text{ cm}^{-1}$<br>Non traité* | $\frac{s}{v} = 0,7 \text{ cm}^{-1}$<br>Traité à PbO<br>Conditionné<br>par pyrolyse | $\frac{s}{v} = 12 \text{ cm}^{-1}$<br>Traité à PbO<br>Conditionné<br>par pyrolyse | $\frac{s}{v} = 12 \text{ cm}^{-1}$<br>Traité à PbO<br>Conditionné<br>par $\text{O}_2$ |
|----------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Méthane                    | 44,1                                              | 40,0                                              | 43,0                                                                               | 41,6                                                                              | 43,5                                                                                  |
| Isoprène                   | 43,4                                              | 43,1                                              | 43,4                                                                               | 41,7                                                                              | 43,3                                                                                  |
| Diméthyl-2,3<br>butène-1   | 5,9                                               | 6,1                                               | 6,4                                                                                | 6,1                                                                               | 6,6                                                                                   |
| Méthyl-2<br>butène-2       | 1,6                                               | 1,7                                               | 1,8                                                                                | 1,6                                                                               | 1,4                                                                                   |
| Méthyl-2<br>butène-1       | 1,2                                               | 1,4                                               | 1,4                                                                                | 1,9                                                                               | 1,3                                                                                   |
| Ethane                     | 1,0                                               | 1,4                                               | 0,9                                                                                | 1,0                                                                               | 1,0                                                                                   |
| Ethylène                   | 0,5                                               | 0,9                                               | 0,6                                                                                | 0,8                                                                               | 0,6                                                                                   |
| Hydrogène                  | 0,5                                               | 2,1                                               | 0,6                                                                                | 0,5                                                                               | 0,4                                                                                   |
| Méthyl-3<br>pentadiène-1,3 | 0,9                                               | 2,5                                               | 1,0                                                                                | 3,3                                                                               | 0,9                                                                                   |
| Ethyl-2<br>butadiène-1,3   | 0,3                                               | non dosé                                          | 0,2                                                                                | 0,6                                                                               | 0,4                                                                                   |
| Butène-1<br>+ Isobutène    | 0,3                                               | 0,4                                               | 0,4                                                                                | 0,5                                                                               | 0,3                                                                                   |
| Butène-2 cis               | 0,2                                               | 0,2                                               | 0,2                                                                                | 0,2                                                                               | 0,2                                                                                   |
| Butène-2 trans             | 0,1                                               | 0,1                                               | 0,1                                                                                | 0,1                                                                               | 0,1                                                                                   |
| Propène                    | —                                                 | 0,1                                               | —                                                                                  | 0,1                                                                               | —                                                                                     |
| Butadiène-1,3              | —                                                 | —                                                 | —                                                                                  | —                                                                                 | —                                                                                     |
| $\Delta$                   | 1,0                                               | -2,1                                              | -0,1                                                                               | -2,5                                                                              | 0,3                                                                                   |

\*  $T = 450^{\circ}\text{C}$  et  $P_0 = 40 \text{ torrs}$

La nature des produits de la réaction ne change pas lorsque l'on modifie le rapport surface/volume du réacteur ou quand les parois sont traitées à l'oxyde de plomb. Elle ne change pas non plus lorsque l'on fait varier la pression initiale de l'oléfine de départ (entre 25 et 100 torrs) ou quand la température de pyrolyse varie entre 435 et 530°C.

## 2 - Composition des produits de réaction.

1er cas : réacteur vide ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité.

Les figures 1, 2, 3 et 4 illustrent l'évolution au cours du temps, des pressions partielles des produits de réaction.

Les figures 5, 6 et 7 donnent, également au cours du temps, la composition de ces produits (exprimée en % de l'ensemble des produits de réaction dosés).

On observe que tous les produits analysés -à l'exception du propène et du butadiène-1,3- sont certainement primaires. Leur pourcentage varie peu au cours des premiers stades de la réaction. On peut donc déterminer par extrapolation la composition du système à l'instant initial. Les valeurs ainsi obtenues sont consignées dans la première colonne du tableau I.

Comme l'indiquent les valeurs des tableaux II et III, la composition des produits de réaction varie en général peu lorsque la pression initiale du méthyl-3 pentène-2 cis passe de 25 à 100 torrs la température demeurant constante, ou lorsque la température de pyrolyse varie de 435 à 530°C, la concentration initiale  $C_0$  de l'oléfine demeurant constante.

2ème cas : réacteur garni ( $s/v = 14 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité.

L'étude a été effectuée à une seule température (450°C) et pour une pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis égale à 40 torrs. L'évolution au cours du temps des produits formés n'est généralement pas modifiée lorsqu'on passe du réacteur vide au réacteur garni\*, à l'exception

---

\* Au-dessous de 460°C, les courbes de formation des produits primaires principaux présentent une allure en forme de S, que le réacteur soit garni ou non (figure 10). Cette allure est d'autant plus marquée que la température est plus basse.

Tableau III

Influence de la température  
sur la composition, extrapolée à l'instant initial, des produits de réaction  
du méthyl-3 pentène-2 cis

$$\left\{ \begin{array}{l} C_o = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cm}^3 \\ \text{Réacteur en Pyrex non garni } \left( \frac{s}{v} = 0,7 \text{ cm}^{-1} \right), \text{ non traité} \end{array} \right.$$

| T (°C)                  | 435  | 450  | 464  | 472  | 480  | 500  | 513  | 530  |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Méthane                 | 44,2 | 44,1 | 44,0 | 44,1 | 44,3 | 43,9 | 43,9 | 43,5 |
| Isoprène                | 43,5 | 43,3 | 43,7 | 43,4 | 43,6 | 43,1 | 43,0 | 43,0 |
| Diméthyl-2,3 butène-1   | 5,9  | 5,8  | 5,8  | 5,9  | 5,7  | 5,6  | 5,2  | 5,0  |
| Méthyl-2 butène-2       | 1,6  | 1,6  | 1,6  | 1,6  | 1,6  | 1,6  | 1,7  | 1,7  |
| Méthyl-2 butène-1       | 0,9  | 1,2  | 1,1  | 1,2  | 1,2  | 1,7  | 1,9  | 2,3  |
| Ethane                  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 0,9  | 1,0  | 0,9  |
| Ethylène                | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,6  | 0,7  |
| Hydrogène               | 0,5  | 0,5  | 0,6  | 0,5  | 0,4  | 0,6  | 0,7  | 0,6  |
| Méthyl-3 pentadiène-1,3 | 1,0  | 1,1  | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 1,0  | 1,0  | 1,1  |
| Ethyl-2 butadiène-1,3   | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,3  | 0,2  | 0,4  | 0,4  | 0,5  |
| Butène-1 et Isobutène   | 0,4  | 0,4  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,2  | 0,3  |
| Butène-2 cis            | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| Butène-2 trans          | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| $\Delta$                | 1,0  | 1,0  | 0,8  | 1,0  | 1,0  | 0,9  | 1,2  | 0,4  |

Tableau II

Influence de la pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis sur la composition, extrapolée à l'instant initial, des produits de réaction

$\left\{ \begin{array}{l} T = 472^{\circ}\text{C} \\ \text{Réacteur en Pyrex non garni } \left(\frac{s}{v} = 0,7 \text{ cm}^{-1}\right), \text{ non traité} \end{array} \right.$

| $P_0$ (torrs)           | 25,0 | 41,3 | 60,0 | 80,0 | 100,0 |
|-------------------------|------|------|------|------|-------|
| Méthane                 | 44,2 | 44,1 | 43,9 | 44,0 | 43,6  |
| Isoprène                | 43,4 | 43,4 | 43,2 | 43,2 | 43,0  |
| Diméthyl-2,3 butène-1   | 5,9  | 5,9  | 5,7  | 6,0  | 5,8   |
| Méthyl-2 butène-2       | 1,4  | 1,6  | 1,6  | 1,7  | 1,8   |
| Méthyl-2 butène-1       | 1,1  | 1,2  | 1,2  | 1,2  | 1,3   |
| Ethane                  | 1,0  | 1,0  | 1,3  | 1,0  | 1,4   |
| Ethylène                | 0,6  | 0,5  | 0,7  | 0,5  | 0,7   |
| Hydrogène               | 0,6  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5   |
| Méthyl-3 pentadiène-1,3 | 0,9  | 0,9  | 1,0  | 1,0  | 1,0   |
| Ethyl-2 butadiène-1,3   | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3   |
| Butène-1 et Isobutène   | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3   |
| Butène-2 cis            | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2   |
| Butène-2 trans          | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1   |
| $\Delta$                | 1,2  | 1,0  | 1,2  | 1,0  | 1,2   |

- Réacteur vide ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) traité à l'oxyde de plomb.

On observe, selon le type de conditionnement, des phénomènes analogues à ceux observés dans le cas du réacteur garni traité. Les différences avec la courbe de référence (courbe de formation des produits dans un réacteur vide non traité) sont cependant moins marquées que dans le réacteur garni et traité (figures 11, 12, 13 et 14).

La composition du systèmes à l'instant initial est indiquée dans le tableau I (colonne 3).

Remarque.

Dans tous les cas, l'équation générale des bilans en carbone et en hydrogène peut s'écrire, à faible avancement :

$$(C_6H_{10})_o + (C_5H_8)_o = (CH_4)_o + (C_2H_6)_o + (H_2)_o$$

ou

$$\Delta = [(CH_4)_o + (C_2H_6)_o + (H_2)_o] - [(C_6H_{10})_o + (C_5H_8)_o] = 0$$

La dernière ligne des tableaux I, II, III indique pour chaque cas la valeur de  $\Delta$  correspondante ;  $\Delta$  positif traduit un déficit en dioléfines donc en carbone,  $\Delta$  négatif implique au contraire un défaut en hydrogène. Avec les valeurs assez faibles de  $\Delta$  obtenues dans les différents cas, on peut estimer que, dans l'ensemble, les bilans en carbone et en hydrogène sont satisfaisants compte tenu de la précision des analyses et du fait que les hexadiènes présents en faible quantité sont dosés dans de mauvaises conditions\*.

3 - Stoechiométries à faible avancement.

On a donc mis en évidence dix produits primaires de réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis ( $C_6H_{12}$ ), à savoir par ordre d'importance décroissante :

$CH_4$ ,  $C_5H_8$ , diméthyl-2,3 butène-1,  $C_5H_{10}$  (méthyl-2 butène-1 et méthyl-2 butène-2),  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_{10}$  (méthyl-3 pentadiène-1,3 cis et trans, éthyl-2 butadiène-1,3),  $H_2$ ,  $C_4H_8$  (isobutène + butène-1, butène-2 cis et butène-2 trans) et  $C_3H_6$ .

En outre, des oléfines en  $C_7H_{14}$ , sont probablement présentes en petites quantités.

---

\* Le dosage de ces corps par chromatographie gazeuse devient très difficile en raison de l'importante traînée du pic de méthyl-3 pentène-2 cis de départ.

On détermine comme précédemment le pourcentage à l'instant initial des produits de réaction\*. Le propène apparaît comme formé principalement en très petite quantité, et les importances relatives de l'hydrogène et du méthyl-3 pentadiène-1,3 sont en légère augmentation. La composition du système est indiquée dans la deuxième colonne du tableau I.

3ème cas : Réacteurs traités à l'oxyde de plomb.

Cette étude a également été effectuée à une seule température (472°C) et pour une pression initiale d'oléfine égale à 41,3 torrs.

- Réacteur garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ) traité à l'oxyde de plomb.

En prenant pour référence les courbes de formation des produits obtenus dans un réacteur non garni et non traité, on constate que le conditionnement de la paroi du réacteur (cf. Annexe I<sub>D</sub>) modifie très sensiblement l'allure de ces courbes. En général, la courbe obtenue après conditionnement du réacteur par l'oxygène se place au-dessus de la courbe de référence ; celle obtenue après conditionnement du réacteur par pyrolyse du méthyl-3 pentène-2 cis est en général un peu au-dessous de la courbe de référence\*\*. Les figures 11 et 12 illustrent ce phénomène dans le cas de la formation de méthane et d'isoprène. Seuls le méthyl-3 pentadiène-1,3 et l'éthyl-2 butadiène-1,3 ont un comportement particulier : les courbes relatives à leur formation dans un réacteur non garni, non traité sont au-dessous de celles obtenues dans un réacteur garni et traité, que ce réacteur ait été conditionné à l'oxygène ou par pyrolyse (figures 13 et 14).

Pour chacun des deux types de conditionnement, la composition des produits de réaction, à faible avancement, est déterminée en employant la méthode d'extrapolation exposée précédemment. Les résultats sont consignés dans le tableau I (colonnes 4 et 5).

---

\* Pour l'hydrogène et le méthyl-3 pentadiène-1,3, cette extrapolation est assez délicate du fait de l'allure particulière des courbes de la figure 8.

\*\* On a vérifié que le conditionnement du réacteur n'avait aucune influence sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis dans un réacteur en Pyrex non traité.

Hypothèse B.  
.....

- On admet encore qu'il se forme un léger excès de méthane (environ 0,7 %) sur l'isoprène ;
- Il se forme également de petites quantités d'oléfines en  $C_7H_{14}$  ;
- Enfin les méthyl butènes ( $C_5H_{10}$ ) formés dans les stoechiométries (6) et (9) ont sensiblement la même importance.

Remarque : Il est difficile d'affirmer que les valeurs extrapolées  $(CH_4)_0$  et  $(C_5H_8)_0$  sont rigoureusement égales entre elles ou au contraire qu'elles ne le sont pas, comme on l'a supposé : les hypothèses précédentes ne conduisent qu'à une évaluation des importances relatives des stoechiométries. Elles impliquent un léger déficit en dioléfines, notamment en  $C_6H_{10}$ , ce qui paraît tout à fait possible.

Les importances relatives des stoechiométries calculées dans chacune des hypothèses A et B ont été portées dans le tableau IV.

L'examen du tableau IV appelle les remarques suivantes :

1. Les stoechiométries (1) et (2) représentent, en importance relative, environ 88 % de l'ensemble des stoechiométries et rendent compte de plus de 90 % des produits de réaction.
2. Quelles que soient les hypothèses faites, les importances relatives des stoechiométries (1) (2) (3) et (4) ne varient pratiquement pas ; les stoechiométries (3) à (10) demeurent dans tous les cas d'importance faible ou négligeable.

b) Cas du réacteur garni ( $s/v = 14 \text{ cm}^{-1}$ ).

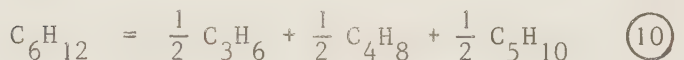
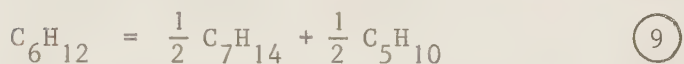
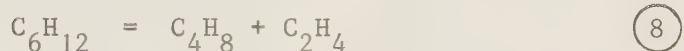
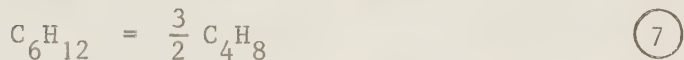
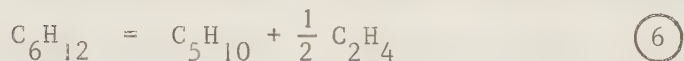
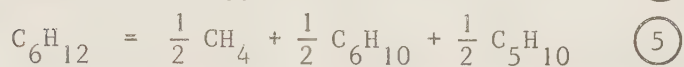
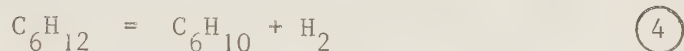
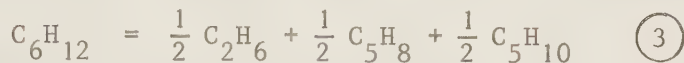
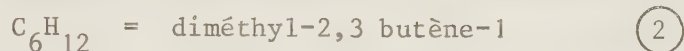
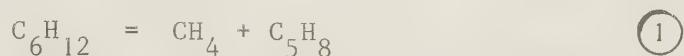
Les importances relatives des dix stoechiométries peuvent être déterminées comme précédemment : on retient des hypothèses A' et B' analogues aux hypothèses A et B mais -à l'inverse du cas précédent- on admet qu'il se forme un excès d'isoprène sur le méthane.

Les résultats obtenus dans le cas de l'hypothèse B' sont consignés dans le tableau V (2ème colonne).

c) Cas des réacteurs traités à l'oxyde de plomb.

En utilisant les hypothèses B ou B' (selon que le tableau I indique qu'il se forme un excès de méthane sur l'isoprène ou vice versa), on calcule les importances relatives des stoechiométries dans les différents cas envisagés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

A faible avancement, le système comprend au total 12 produits : on peut donc le décrire complètement à l'aide de 10 équations stoechiométriques indépendantes.



On calcule les importances relatives de ces 10 stoechiométries, à partir des valeurs du tableau I, pour les quatre types de réacteurs utilisés.

a) Cas du réacteur non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité.

On constate que le diméthyl-2,3 butène-1, l'éthane, l'hydrogène et le propène ne figurent que dans les stoechiométries (2) (3) (4) et (10), respectivement. Ces dernières se trouvent donc parfaitement définies par les pourcentages de ces substances relatifs au réacteur vide, non traité (Tableaux I, II et III).

Afin de chiffrer l'importance des 6 autres stoechiométries, diverses hypothèses peuvent être formulées :

Hypothèse A.  
.....

- Comme l'indiquent les valeurs des tableaux I, II, III relatives au réacteur considéré, il se forme un léger excès de méthane (environ 0,7 %) sur l'isoprène) ;

- Il ne se forme pas d'oléfines en  $C_7H_{14}$  ;

Tableau V  
Importances relatives  
des diverses stoechiométries de la réaction,  
dans les hypothèses B ou B'  
(T = 472°C et P<sub>0</sub> = 41,3 torrs)

| n° | Stoechiométries                                                                | Importances relatives (%)            |                                   |                                                                        |                                                                    |                                                                          |
|----|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
|    |                                                                                | Réacteur<br>non garni,<br>non traité | Réacteur*<br>garni,<br>non traité | Réacteur<br>non garni,<br>traité à PbO,<br>conditionné<br>par pyrolyse | Réacteur<br>garni,<br>traité à PbO,<br>conditionné<br>par pyrolyse | Réacteur<br>garni,<br>traité à PbO,<br>conditionné<br>par O <sub>2</sub> |
| ①  | $C_6H_{12} = CH_4 + C_5H_8$                                                    | 77,2                                 | 73,8                              | 76,5                                                                   | 75,1                                                               | 77,2                                                                     |
| ②  | $C_6H_{12} = \text{Diméthyl-2,3 butène-1}$                                     | 10,8                                 | 11,1                              | 11,6                                                                   | 11,3                                                               | 11,9                                                                     |
| ③  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} C_2H_6 + \frac{1}{2} C_5H_8 + \frac{1}{2} C_5H_{10}$  | 3,6                                  | 5,1                               | 3,2                                                                    | 3,7                                                                | 3,7                                                                      |
| ④  | $C_6H_{12} = C_6H_{10} + H_2$                                                  | 0,9                                  | 3,8                               | 1,1                                                                    | 0,9                                                                | 0,7                                                                      |
| ⑤  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} CH_4 + \frac{1}{2} C_6H_{10} + \frac{1}{2} C_5H_{10}$ | 6,2                                  | 1,4                               | 1,8                                                                    | 3,3                                                                | 4,4                                                                      |
| ⑥  | $C_6H_{12} = C_5H_{10} + \frac{1}{2} C_2H_4$                                   | 0,1                                  | 1,1                               | 1,6                                                                    | 1,4                                                                | 0,4                                                                      |
| ⑦  | $C_6H_{12} = \frac{3}{2} C_4H_8$                                               | 0,1                                  | ε                                 | 0,7                                                                    | 0,4                                                                | 0,2                                                                      |
| ⑧  | $C_6H_{12} = C_4H_8 + C_2H_4$                                                  | 0,9                                  | 1,1                               | 0,3                                                                    | 0,7                                                                | 0,7                                                                      |
| ⑨  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} C_7H_{14} + \frac{1}{2} C_5H_{10}$                    | 0,2                                  | 2,2                               | 3,2                                                                    | 2,8                                                                | 0,8                                                                      |
| ⑩  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} C_3H_6 + \frac{1}{2} C_4H_8 + \frac{1}{2} C_5H_{10}$  | ε                                    | 0,4                               | ε                                                                      | 0,4                                                                | ε                                                                        |

\* T = 450°C, P<sub>0</sub> = 40 torrs

Tableau IV

Importances relatives  
des diverses stoechiométries de la réaction

Cas du réacteur vide, non traité

T = 472°C

P<sub>O</sub> = 41,3 torrs

| n° | Stoechiométries                                                                | Importances relatives (%) |             |
|----|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------|
|    |                                                                                | Hypothèse A               | Hypothèse B |
| ①  | $C_6H_{12} = CH_4 + C_5H_8$                                                    | 77,3                      | 77,2        |
| ②  | $C_6H_{12} = \text{Diméthyl-2,3 butène-1}$                                     | 10,8                      | 10,8        |
| ③  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} C_2H_6 + \frac{1}{2} C_5H_8 + \frac{1}{2} C_5H_{10}$  | 3,6                       | 3,6         |
| ④  | $C_6H_{12} = C_6H_{10} + H_2$                                                  | 0,9                       | 0,9         |
| ⑤  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} CH_4 + \frac{1}{2} C_6H_{10} + \frac{1}{2} C_5H_{10}$ | 6,2                       | 6,2         |
| ⑥  | $C_6H_{12} = C_5H_{10} + \frac{1}{2} C_2H_4$                                   | 0,2                       | 0,1         |
| ⑦  | $C_6H_{12} = \frac{3}{2} C_4H_8$                                               | 0,2                       | 0,1         |
| ⑧  | $C_6H_{12} = C_4H_8 + C_2H_4$                                                  | 0,8                       | 0,9         |
| ⑨  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} C_7H_{14} + \frac{1}{2} C_5H_{10}$                    | ε                         | 0,2         |
| ⑩  | $C_6H_{12} = \frac{1}{2} C_3H_6 + \frac{1}{2} C_4H_8 + \frac{1}{2} C_5H_{10}$  | ε                         | ε           |

C'est en effet au-dessus de 460°C que disparaît l'allure en S des courbes de formation au cours du temps, des produits primaires principaux\*.

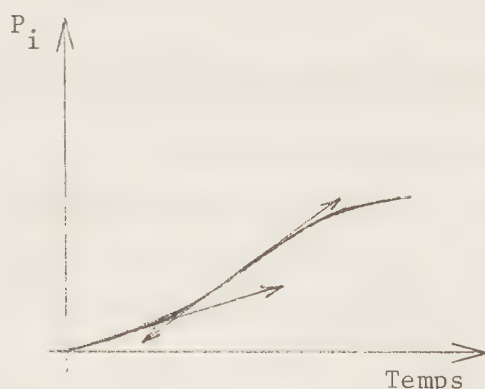
### 1 - Influence de la température.

Désignons par  $V_o^{\text{produit}}$  la vitesse initiale de formation du produit  $i$  considéré. Nous avons cherché à établir l'existence d'une loi du type  $V_o^{\text{produit}} = \text{constante} \times e^{-E_o^i/RT}$  en fonction de la température à concentration initiale  $C_o$  de méthyl-3 pentène-2 cis constante ( $C_o \approx 0,89.10^{-3}$  mole/litre), et éventuellement à déterminer l'énergie d'activation  $E_o^i$ .

A cet effet, on a porté le logarithme de la vitesse initiale de formation des produits en fonction de  $10^3/T$  (figures 15 et 16).

Entre 460 et 530°C, domaine de température où les courbes de formation des produits au cours du temps ne présentent pas l'allure en S, les points obtenus se trouvent sensiblement alignés sur un segment de droite dont la pente permet de déterminer  $E_o^i$ . Pour les trois produits considérés (méthane, isoprène et diméthyl-2,3 butène-1) l'énergie d'activation est voisine de 62 kcal/mole.

Remarque : Au-dessous de 460°C les courbes de formation au cours du temps ont une allure en S :



Si l'on utilise la tangente à l'origine pour déterminer la vitesse initiale, on obtient les points situés dans la partie pointillée des courbes des figures 15 et 16. Si, par contre, on utilise la tangente d'inflexion (c'est-à-dire la vitesse maximale), les points obtenus se trouvent dans le prolongement du segment de droite précédent.

### 2 - Influence de la pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis.

Pour une température donnée, nous avons cherché à établir l'existence d'une loi du type :

---

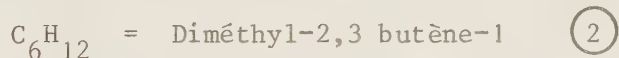
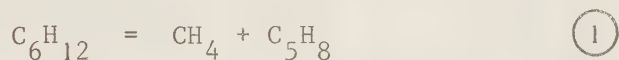
\* L'origine de cette allure en S est discutée dans l'annexe III.

## En résumé

La réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis entre 435 et 530°C, conduit à un mélange complexe d'hydrogène et d'hydrocarbures (alcanes, alcènes et alcadiènes).

La composition de ce mélange à faible avancement ne dépend pratiquement ni de la température ni de la pression initiale de l'oléfine de départ. Elle ne dépend pratiquement pas non plus du rapport s/v du réacteur ; enfin le traitement du réacteur à l'oxyde de plomb est également sans effet important. On observe seulement une augmentation de la teneur en hydrogène et en méthyl-3 pentadiène-1,3 dans le réacteur garni, non traité ; il en est de même pour le méthyl-3 pentadiène-1,3 et l'éthyl-2 butadiène-1,3 dans le réacteur garni traité après conditionnement par pyrolyse.

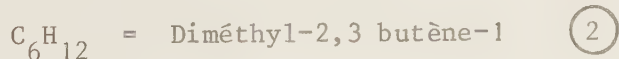
A faible avancement, les stoechiométries :



représentent, dans les divers types de réacteurs étudiés, plus de 85 % de l'ensemble des stoechiométries et rendent compte de près de 90 % des produits de réaction effectivement dosés.

## II - ETUDE CINETIQUE.

Dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'aux stoechiométries primaires principales (1) et (2) :



de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis.

Nous examinerons la réaction à des pressions initiales d'oléfine comprises entre 25 et 100 torrs, et à des températures supérieures à 460°C.

Remarque : Les caractéristiques cinétiques de formation, à l'instant initial, de produits primaires mineurs de la réaction thermique ont été également déterminées. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VI.

Tableau VI

Caractéristiques cinétiques, à l'instant initial,  
de la formation de produits primaires mineurs

| Produit i                | $E_o^i$<br>(kcal.mole <sup>-1</sup> ) | $n_o^i$<br>(T = 472°C) |
|--------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Méthyl-2 butène-1        | 76                                    | 1,0                    |
| Méthyl-2 butène-2        | 62                                    | 1,2                    |
| Ethane                   | 69                                    | 1,0                    |
| Ethylène                 | 77                                    | 0,9                    |
| Hydrogène                | 77                                    | 0,9                    |
| Ethyl-2 butadiène-1,3*   | 79                                    | 1,1                    |
| Méthyl-3 pentadiène-1,3* | 58                                    | 1,1                    |

### 3 - Recherche d'effets de parois du réacteur.

Nous avons exposé au § I de ce chapitre les résultats analytiques obtenus dans quatre types de réacteurs en Pyrex :

- En l'absence de traitement des parois, on n'observe pas d'effet de paroi notable, compte tenu des incertitudes sur les mesures.

Ce résultat est en accord avec les observations de TANIEWSKI (<sup>19</sup>) relatives à la décomposition thermique, étudiée par la méthode manométrique, d'oléfines à 4,5 ou 6 atomes de carbone ainsi qu'avec celles de LADENHEIM et BARTOK (<sup>16</sup>).

\* Ces produits étant dosés avec une faible précision, ces résultats ne sont donnés qu'à titre indicatif.

$$v_o^{\text{produit}} = \text{constante} \times C_o^{n_o^i}$$

(où  $C_o$  représente la concentration initiale de méthyl-3 pentène-2 cis), et à déterminer la valeur de l'ordre initial  $n_o^i$  du produit  $i$ .

a)  $T = 472^\circ\text{C}$ .

Sur la figure 17 nous avons porté le logarithme de la vitesse initiale de formation du méthane et de l'isoprène, en fonction du logarithme de la pression initiale  $P_o$  d'oléfine. Les points obtenus sont sensiblement alignés sur une droite de pente 0,9.

La figure 18 permet de déterminer l'ordre initial relatif à la formation du diméthyl-2,3 butène-1. Les points obtenus sont approximativement alignés sur une droite de pente 1,0.

Remarque : Les vitesses initiales sont déterminées à partir des courbes de formation des produits en utilisant une méthode d'extrapolation <sup>(18)</sup> : on trace  $t/P_i$  en fonction de  $P_i$ ,  $t$  représentant le temps de pyrolyse et  $P_i$  la pression partielle du produit formé. Quand  $P_i$  tend vers zéro,  $t/P_i$  tend vers  $1/v_o^{\text{produit}}$  (cf. figure 19 à titre d'exemple).

b)  $T = 530^\circ\text{C}$ .

Les figures 20, 21, 22 représentent pour  $T = 530^\circ\text{C}$  et diverses valeurs de la pression initiale  $P_o$ , les courbes de formation du méthane, de l'isoprène et du diméthyl-2,3 butène-1.

La méthode d'extrapolation mentionnée ci-dessus permet d'obtenir les valeurs de  $V_o^{\text{CH}_4}$  en fonction de  $P_o$ . Sur la figure 23 on a porté  $\log V_o^{\text{CH}_4}$  vs  $\log P_o$  : la droite des moindres carrés calculée à partir de ces points admet pour pente 1,2. A  $530^\circ\text{C}$ , pour  $P_o$  compris entre 25 et 100 torrs, l'ordre initial  $n_o^{\text{CH}_4}$  de formation du méthane est donc égal à 1,2.

L'allure des courbes de formation de l'isoprène et du diméthyl-2,3 butène-1 ne permet pas de déterminer avec précision les vitesses initiales de formation de ces corps. On peut cependant vérifier que les vitesses initiales déterminées à l'aide de la tangente à l'origine conduisent à une valeur de l'ordre initial de formation de ces deux corps compatible avec 1,2 (cf. figures 23 et 24).

## CHAPITRE II

### I N T E R P R E T A T I O N

#### I - NATURE DU MECANISME.

Nous avons vu, au chapitre précédent, que la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis conduit à la formation d'un grand nombre de produits. De plus on ne relève aucune influence appréciable de l'étendue des parois d'un réacteur non traité sur la composition des produits ou sur la vitesse de la réaction. Au contraire, des parois traitées à l'oxyde de plomb, conditionnées ou non, peuvent avoir une influence parfois très sensible sur cette réaction. Enfin l'on verra, dans la seconde partie de ce mémoire, que la réaction thermique peut être inhibée par diverses substances (isoprène, butadiène-1,3).

L'ensemble de ces faits expérimentaux semble indiquer que la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis relève d'un mécanisme radicalaire, de type RICE et HERZFELD (<sup>20</sup>, p. 101), dont les chaînes sont essentiellement propagées en phase homogène. Notons que de nombreuses réactions thermiques d'oléfines ont déjà été interprétées à l'aide d'un mécanisme radicalaire (<sup>21</sup>) ; c'est le cas notamment de la réaction thermique de l'éthylène (<sup>22</sup>) (<sup>23</sup>), du propène (<sup>24</sup>), du butène-1 (<sup>25</sup>), de pentènes (<sup>19</sup>), et enfin d'oléfines à six atomes de carbone (<sup>5</sup>) (<sup>12</sup>) (<sup>13</sup>) (<sup>14</sup>) (<sup>16</sup>).

Dans ce qui suit, nous tenterons de montrer qu'une telle hypothèse\* permet de rendre compte des produits de la réaction et qu'elle est compatible avec les résultats de notre étude cinétique.

---

\* Nous ne discuterons pas ici la part hétérogène du mécanisme de formation de l'hydrogène et de C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> mise en évidence lors de l'étude d'effets de parois. Rappelons que cette part est peu importante.

- Dans le cas de parois traitées à l'oxyde de plomb, le conditionnement du réacteur modifie de façon notable l'allure des courbes de formation des produits. Ainsi les vitesses initiales de formation de méthane, d'isoprène et de diméthyl-2,3 butène-1 obtenues dans un réacteur vide, non traité, sont multipliées par un facteur voisin de 1,7 lorsque la réaction est effectuée dans un réacteur garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ), traité, conditionné par l'oxygène ; elles ne varient pratiquement pas (ou sont légèrement diminuées) lorsque la réaction thermique est effectuée dans un réacteur traité, vide ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) ou garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ) après conditionnement par pyrolyse.

#### En résumé

Les résultats relatifs à l'ordre de formation des trois produits primaires principaux sont rassemblés dans le tableau VII :

Tableau VII

| Température (°C)              | 472     |          |                          | 530     |          |                          |
|-------------------------------|---------|----------|--------------------------|---------|----------|--------------------------|
| Corps formé                   | Méthane | Isoprène | Diméthyl-2,3<br>butène-1 | Méthane | Isoprène | Diméthyl-2,3<br>butène-1 |
| ordre initial<br>de formation | 0,9     | 0,9      | 1,0                      | 1,2     | 1,2      | 1,2                      |

Les énergies d'activation de formation du méthane, de l'isoprène et du diméthyl-2,3 butène-1, sont proches de  $62 \text{ kcal.mole}^{-1}$ .

- Le processus de métathèse (A) peut donc s'écrire :



le radical  $C_6H_{11}^{\bullet}$  désigne plus précisément :

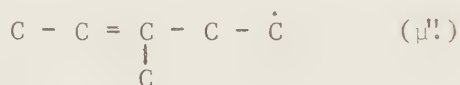
- pour le processus ( $A_1$ ) les radicaux de type  $\mu.$  :



- pour le processus ( $A_2$ ) les radicaux de types  $\mu'.$  :



- pour le processus ( $A_3$ ) le radical de type  $\mu''.$  :



- et enfin pour le processus ( $A_4$ ) d'autres radicaux de type  $\mu'.$  :

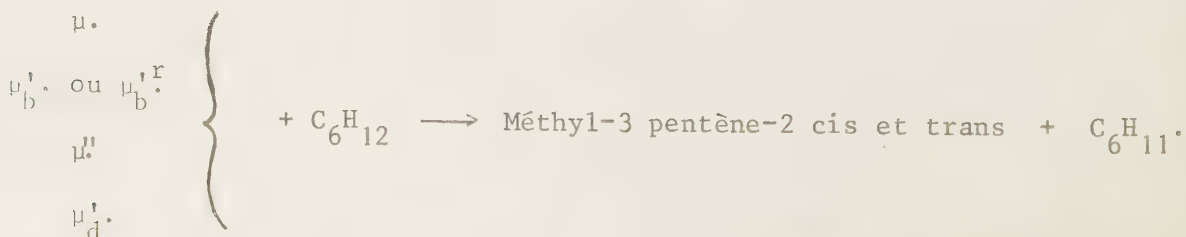


b) Arrachement par un radical  $C_6H_{11}^{\bullet}$  d'un atome d'hydrogène du méthyl-3 pentène-2 cis.

Le processus s'écrit :



On peut avoir soit :



## II - FORMATION DES PRODUITS DE REACTION.

Dans ce paragraphe, nous ne chercherons pas à préciser le détail du mécanisme. Nous essaierons seulement de montrer que des propagations de chaînes impliquant des radicaux libres peuvent rendre compte des nombreux produits de la réaction. Nous passerons donc en revue les différents processus de propagation possibles :

- arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule de départ par un radical de type  $\beta$ .<sup>\*</sup> ;
- addition de ce radical  $\beta$ . sur la liaison double de l'oléfine de départ ;
- décomposition d'un radical de type  $\mu$ .<sup>\*</sup> formé par l'un ou l'autre des processus précédents.

Puis nous regrouperons ces processus afin de rendre compte des stoechiométries proposées précédemment.

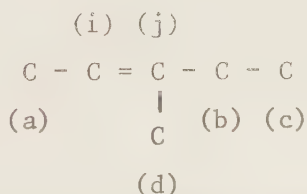
### A - Nature des processus de propagation des chaînes.

On suppose que les processus d'amorçage des chaînes conduisent directement ou indirectement à des radicaux de type  $\beta$ .

#### 1 - Réactions de métathèse.

a) Arrachement par un radical  $\beta$ . d'un atome d'hydrogène du méthyl-3 pentène-2 cis (processus A).

- L'hydrogène arraché peut être situé sur les carbones (a) (b) (c) ou (d) de l'oléfine<sup>\*\*</sup> :

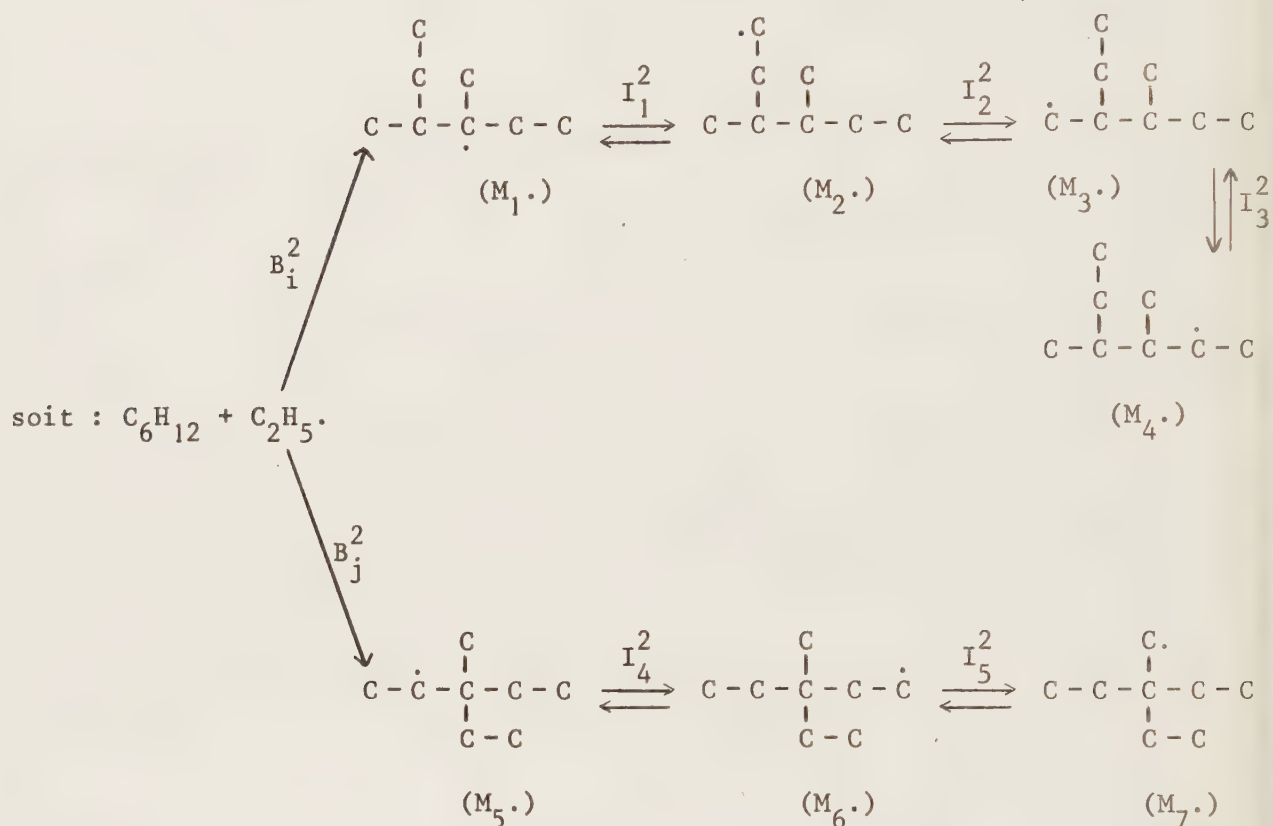



---

\* En adoptant la terminologie de GOLDFINGER, LETORT, NICLAUSE <sup>(26)</sup>.

\*\* La présence d'une double liaison influe beaucoup sur la réactivité des atomes d'hydrogène de l'oléfine <sup>(21)</sup> : les hydrogènes liés à des carbones doublement liés sont très peu réactifs tandis que les hydrogènes liés aux carbones situés en  $\alpha$  de la liaison double sont au contraire très mobiles.

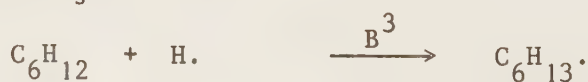
b) Additions du radical  $C_2H_5\cdot$  sur les sites  $i$  ou  $j$   
(processus  $B_i^2$  et  $B_j^2$ ).

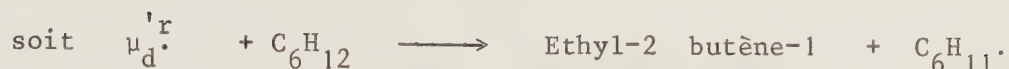


On obtient les radicaux  $M_1\cdot$ ,  $M_2\cdot$ ,  $M_3\cdot$ ,  $M_4\cdot$ ,  $M_5\cdot$ ,  $M_6\cdot$  et  $M_7\cdot$  .

Remarque : Un même radical  $M$ . peut être formé à partir de différents processus d'isomérisation ; nous avons seulement voulu montrer qu'il était possible de rendre compte de la présence des divers radicaux écrits.

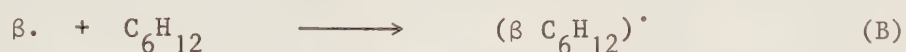
c) Additions du radical  $H\cdot$  sur les sites  $i$  et  $j$   
(processus  $B_i^3$  et  $B_j^3$ ).





2 - Additions d'un radical  $\beta$ . sur la double liaison du méthyl-3 pentène-2 cis (processus B).

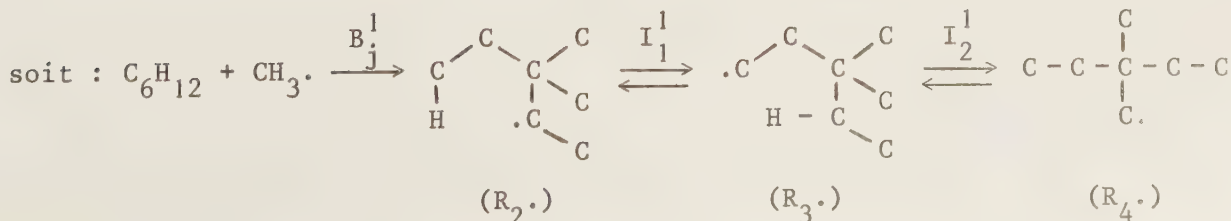
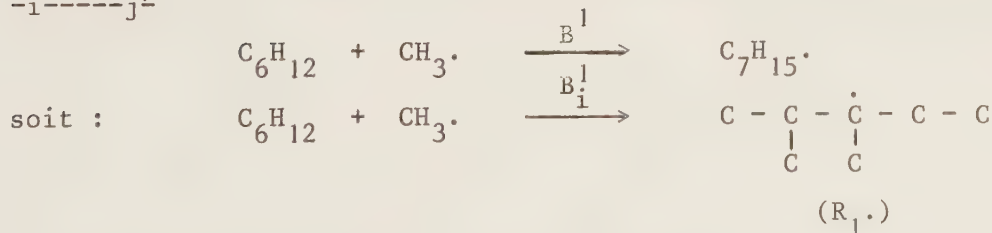
Le processus s'écrit globalement :



- Les radicaux  $\beta$ . présents dans le milieu réactionnel peuvent être  $CH_3.$ ,  $H.$  et  $C_2H_5.$  ;
- Pour chacun de ces radicaux  $\beta$ . deux types d'additions sont possibles :  
 1'une sur le carbone (i) du méthyl pentène ;  
 1'autre sur le carbone (j) ;
- Enfin le radical  $(\beta C_6H_{12})'$  ainsi obtenu pourra se transformer en d'autres radicaux isomères, ceci, par un mécanisme de transfert d'hydrogène intramoléculaire du type KOSSIAKOFF-RICE (Processus I) <sup>(27)</sup> <sup>(28)</sup> <sup>(29)</sup>. Parmi les isomérisations possibles, seules seront envisagées celles mettant en jeu des cycles comportant au moins cinq atomes, les tensions des cycles à moins de cinq atomes rendant peu probables les isomérisations correspondantes <sup>(28)</sup>.

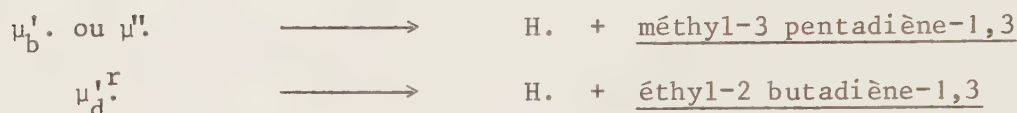
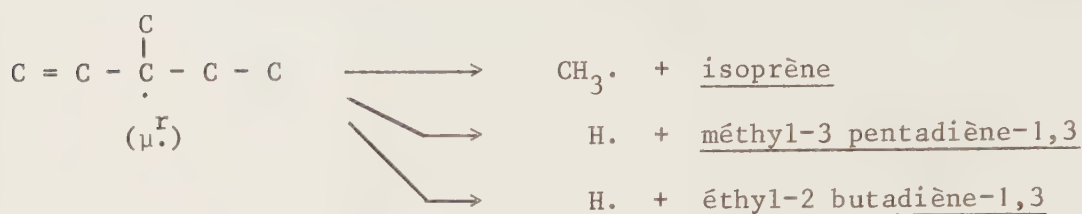
On peut donc écrire les processus (B) suivants :

a) Additions du radical  $CH_3.$  sur les sites i ou j (processus  $B_i^1$  et  $B_j^1$ ).



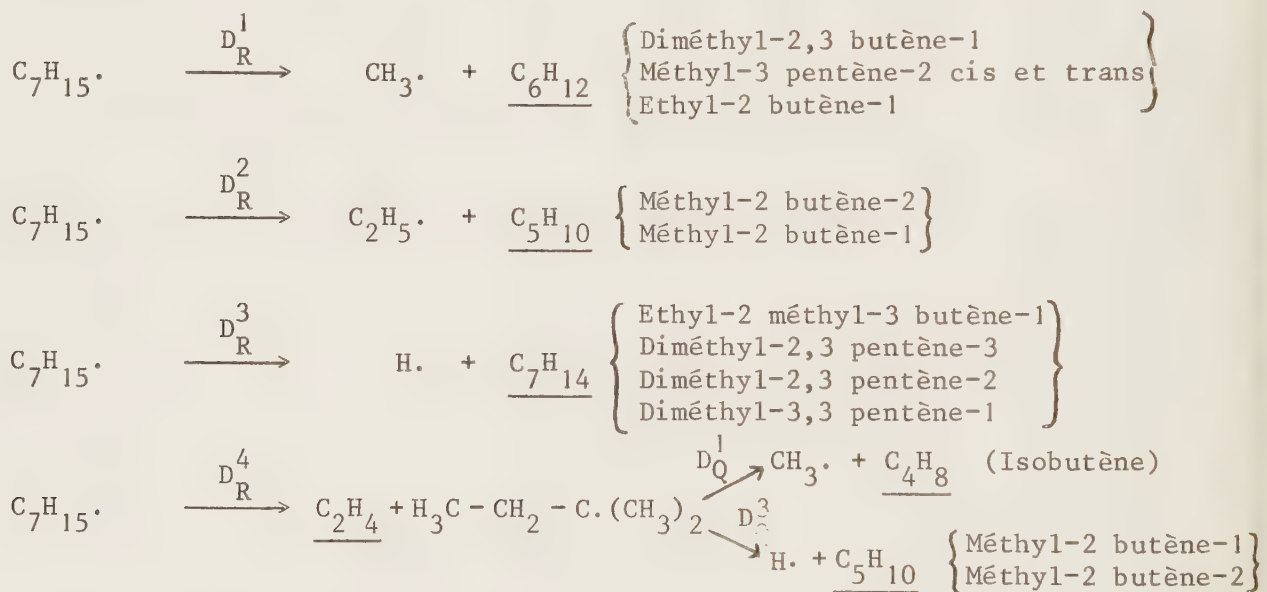
On obtient les radicaux  $R_1.$ ,  $R_2.$ ,  $R_3.$  et  $R_4.$  .

Précisons la nature des produits moléculaires obtenus :



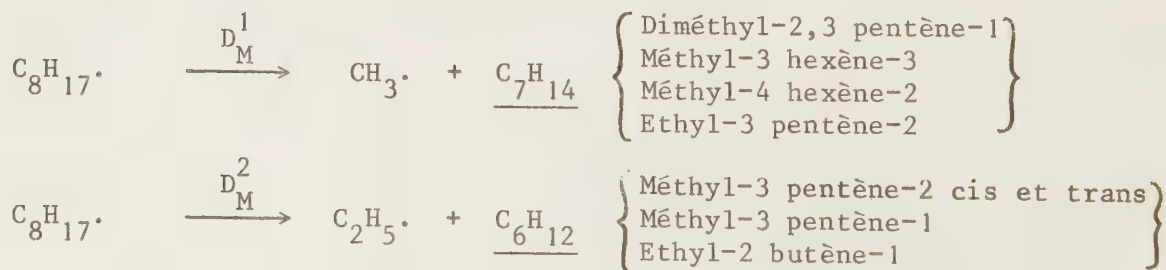
b) Décomposition des radicaux C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>· (Processus D<sub>R</sub>)<sub>2</sub>.

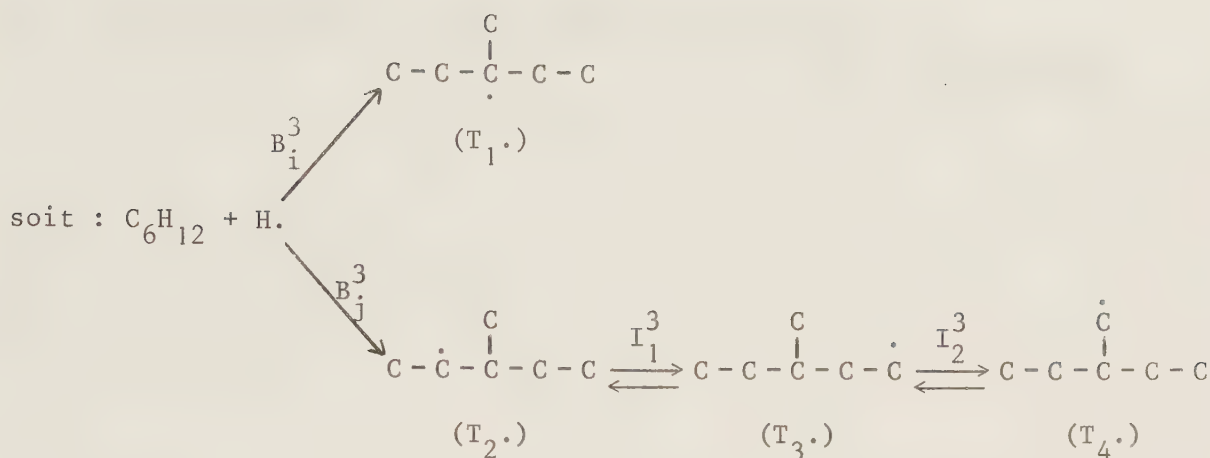
Ces radicaux, issus du processus d'addition (B) peuvent se décomposer en radicaux β. soit directement, soit indirectement :



Le détail de ces décompositions est donné en annexe IV.

c) Décomposition des radicaux C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>· (Processus D<sub>M</sub>)<sub>2</sub>.





On obtient les radicaux  $T_1.$ ,  $T_2.$ ,  $T_3.$  et  $T_4.$  .

#### Remarques.

1) Les radicaux  $C_6H_{11}.$  formés par les processus de type A peuvent aussi s'additionner sur l'oléfine de départ pour donner des radicaux  $C_{12}H_{23}.$ . Nous ne considérerons pas de tels radicaux, car ils doivent essentiellement donner naissance à des produits lourds qui ne sont vraisemblablement pas présents en grandes quantités. Nous n'avons pas analysé ces produits.

2) Les radicaux R., M., T. peuvent réagir par métathèse sur le méthyl-3 pentène-2 cis pour donner un hydrocarbure saturé RH, MH ou TH, et un radical  $\mu.$ ,  $\mu'.$  ou  $\mu''.$  . L'analyse chromatographique effectuée n'a pas mis en évidence la formation de quantités importantes d'hydrocarbures saturés autres que le méthane.

### 3 - Décomposition des radicaux $\mu.$ formés (Processus D).

Les radicaux désignés précédemment par  $\mu.$ , R., M. et T. sont tous de type  $\mu.$  au sens de GOLDFINGER, LETORT, NICLAUSE : ils sont susceptibles de se décomposer en un radical plus petit ( $\beta.$  ou  $\mu.$ ) et une oléfine (ou une dioléfine) par rupture d'une liaison C-H ou d'une liaison C-C (<sup>30</sup>). Remarquons cependant que certains radicaux, comme  $C_2H_5.$ , peuvent être à la fois du type  $\beta.$  et du type  $\mu.$  suivant les conditions expérimentales ; on pourra supposer ici que  $C_2H_5.$ , par exemple, est thermiquement stable vers 470°C et qu'il se comporte uniquement comme un radical  $\beta.$  .

#### a) Décomposition des radicaux $C_6H_{11}.$ (Processus D <sub>$\mu$</sub> ).

Les radicaux issus des processus d'abstraction (A) ne peuvent se décomposer qu'en des radicaux  $CH_3.$  et H. :

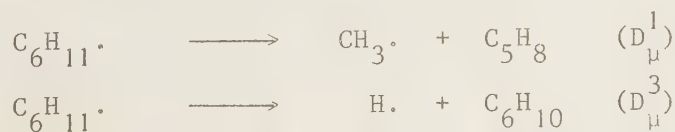
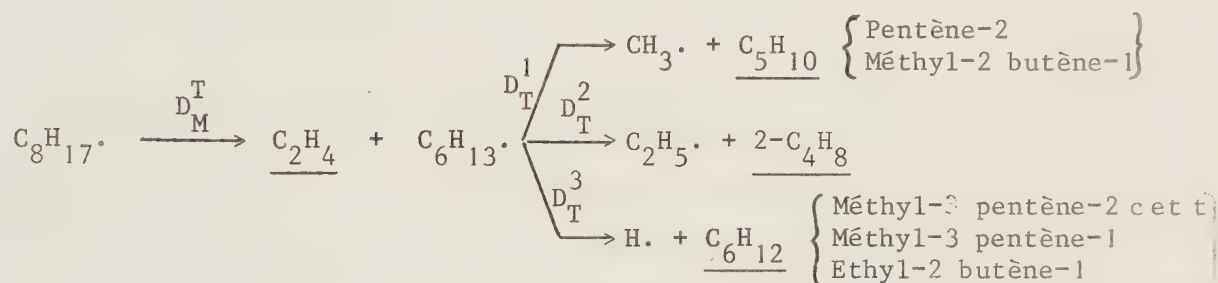
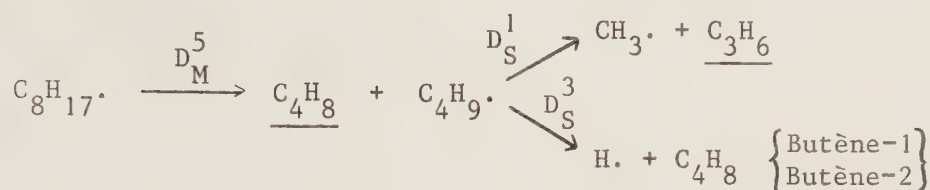
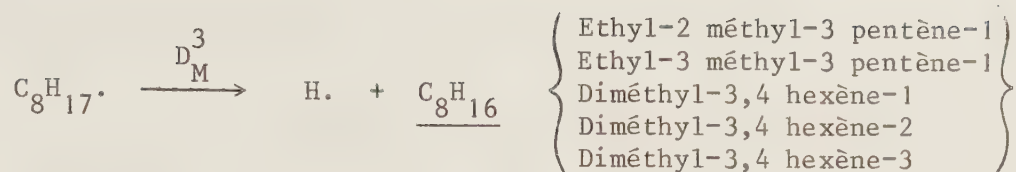


Tableau VIII

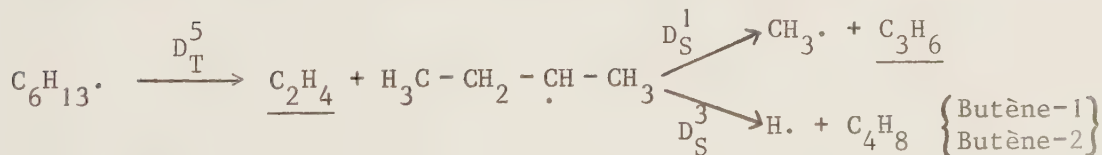
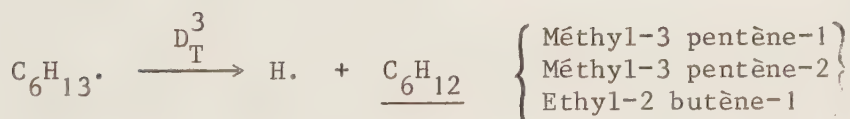
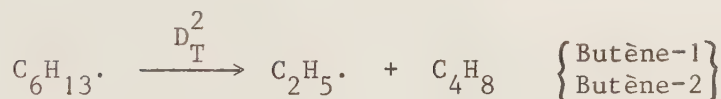
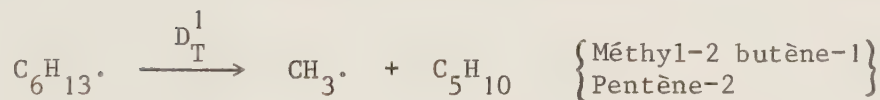
Produits de réaction prévus par le mécanisme radicalaire

|            | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub>                       | C <sub>7</sub>                 | C <sub>8</sub>                  |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| saturés    | Méthane        | Ethane         |                |                |                     |                                      |                                |                                 |
|            |                | Ethylène       | Propylène      | Isobutène      | Pentène-2           | Diméthyl-1-2, 3<br>Butène-1          | Ethyl-1-2 Méthyl-3<br>Butène-1 | Ethyl-2 Méthyl-3<br>Pentène-1   |
|            |                |                |                | Butène-1       | Méthyl-1-2 butène-1 | Ethyl-1-2<br>Butène-1                | Diméthyl-1-2, 3<br>Pentène-1   | Ethyl-3 Méthyl-1-3<br>Pentène-1 |
|            |                |                |                | Butène-2 cis   | Méthyl-1-2 butène-2 | Méthyl-1-3<br>Pentène-1              | Diméthyl-1-3, 3<br>Pentène-1   | Diméthyl-1-3, 4<br>Hexène-1     |
|            |                |                |                | Butène-2 trans |                     | Méthyl-1-3<br>Pentène-2 c et t       | Diméthyl-1-2, 3<br>Pentène-2   | Diméthyl-1-3, 4<br>Hexène-2     |
| Oléfines   |                |                |                |                |                     |                                      | Diméthyl-1-2, 3<br>Pentène-3   | Diméthyl-1-3, 4<br>Hexène-3     |
|            |                |                |                |                |                     |                                      | Ethyl-3 Pentène-2              |                                 |
|            |                |                |                |                |                     |                                      | Méthyl-1-4<br>Hexène-2         |                                 |
|            |                |                |                |                |                     |                                      | Méthyl-1-3<br>Hexène-3         |                                 |
|            |                |                |                |                |                     |                                      |                                |                                 |
| Dioléfinés |                |                |                |                | Isoprène            | Méthyl-1-3<br>Pentadiène-1, 3 c et t |                                |                                 |
|            |                |                |                |                |                     | Ethyl-1-2<br>Butadiène-1, 3          |                                |                                 |

- à ces hydrocarbures il faut ajouter l'hydrogène.
- Les produits effectivement décelés ou dosés ont été soulignés.



d) Décomposition des radicaux  $C_6H_{13}$  (Processus  $D_T$ )



\*

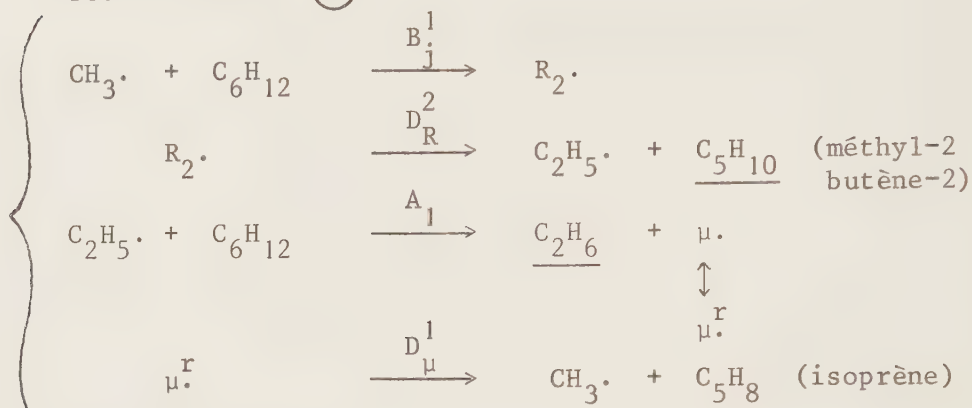
\*

Dans le tableau VIII nous avons dressé la liste récapitulative des produits dont on prévoit la formation et nous avons souligné les produits décelés ou dosés. Nos prévisions sont en bon accord avec l'expérience : comme nous l'avons déjà indiqué, les oléfines en  $C_7$  et  $C_8$

## 2 - Interprétation des stoechiométries mineures.

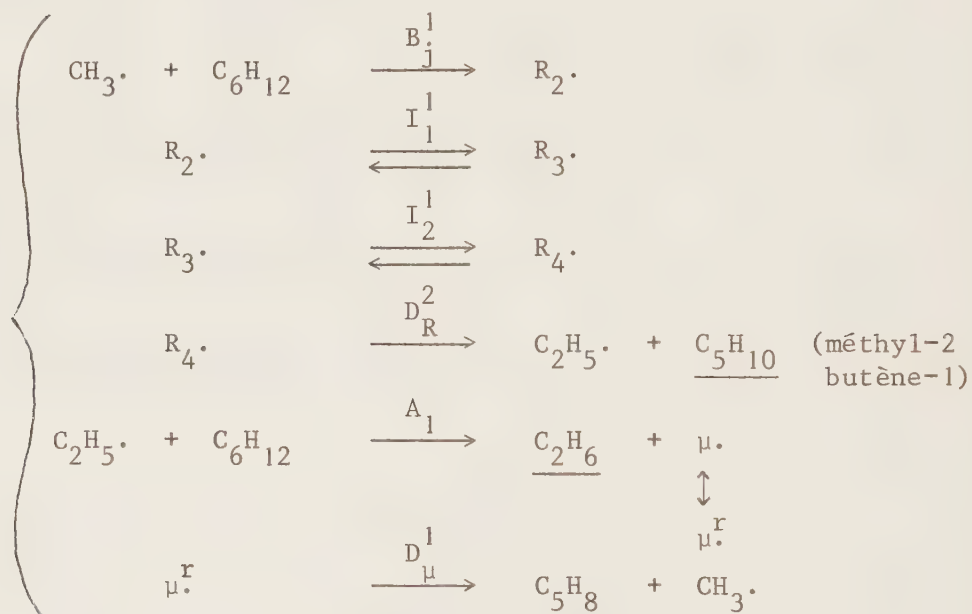
a) Prenons d'abord les stoechiométries (3), (4)

- Stoechiométrie (3) :



maillon :  $(\text{B}_j^1) + (\text{D}_R^2) + (\text{A}_1) + (\text{D}_\mu^1)$

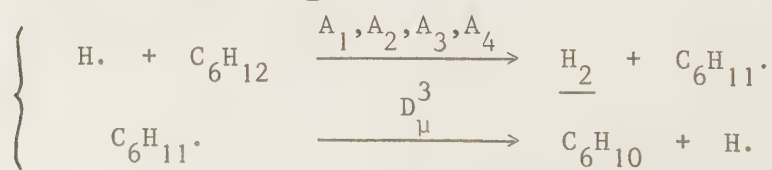
ou :



maillon :  $(\text{B}_j^1) + (\text{Isomérisation}) + (\text{D}_R^2) + (\text{A}_1) + (\text{D}_\mu^1)$

On observe que ces deux derniers maillons conduisent à la formation de méthyl-2 butène-1 et de méthyl-2 butène-2.

- Stoechiométrie (4) :



maillon :  $(\text{A}_1 \text{ ou } \text{A}_2 \text{ ou } \text{A}_3 \text{ ou } \text{A}_4) + (\text{D}_\mu^3)$

n'ont pas été détectées. Cependant on peut conclure de l'examen des chromatogrammes que, si des oléfines supérieures figurent parmi les produits de réaction, elles ne sont probablement pas en quantité très importante.

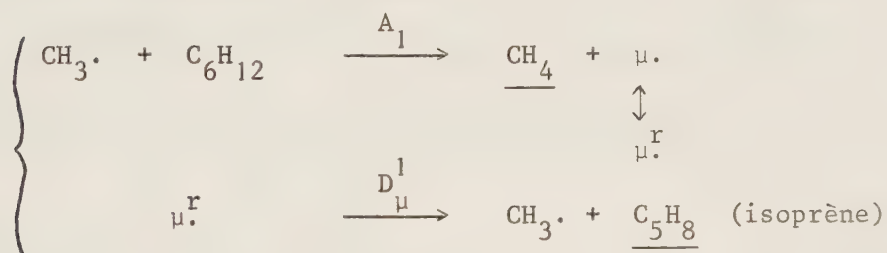
## B - Interprétation des stoechiométries proposées.

En regroupant l'ensemble des processus de propagation écrits précédemment, on peut montrer qu'un grand nombre de "maillons" sont possibles, et qu'à chacun d'eux correspond une équation stoechiométrique.

### 1 - Interprétation des stoechiométries principales (1) et (2).

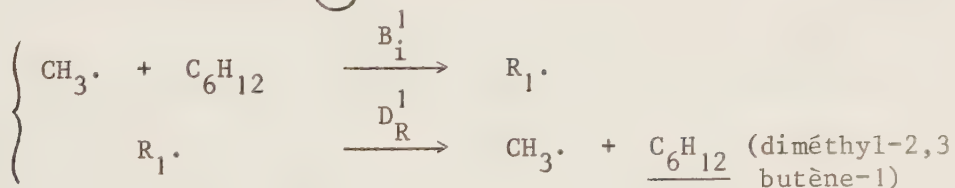
#### - Stoechiométrie (1) :

Les processus de propagation s'écrivent par exemple :



maillon :  $(\text{A}_1) + (\text{D}_\mu^1)$ .

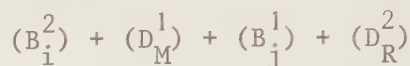
#### - Stoechiométrie (2) :



maillon :  $(\text{B}_i^1) + (\text{D}_R^1)$ .

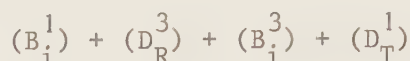


Elle correspond soit au maillon :



qui conduit au méthyl-2 butène-2,

soit au maillon :



qui conduit au méthyl-2 butène-1.



Elle correspond soit au maillon :



conduisant au butène-1 et au méthyl-2 butène-2,

soit au maillon :



conduisant au butène-1 et au méthyl-2 butène-1.

\*

\*

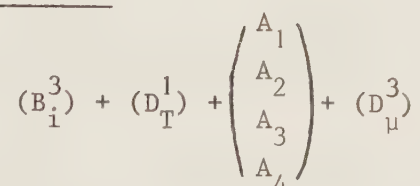
On a regroupé sur le schéma de la figure 25 l'ensemble des maillons qui rendent compte des stoechiométries précitées. On explique en annexe V comment on peut utiliser ce schéma pour retrouver aisément les diverses stoechiométries.

Les stoechiométries (1) et (2), qui sont les plus importantes, correspondent aux maillons les plus simples et aux processus les plus faciles. Les autres stoechiométries mineures font intervenir des maillons plus ou moins complexes impliquant des processus parfois difficiles, ce qui explique leur faible importance. Rappelons que certaines d'entre elles, qui conduisent à des oléfines en  $C_7$  et  $C_8$ , n'ont pas été mises en évidence lors de l'étude analytique par chromatographie gazeuse.

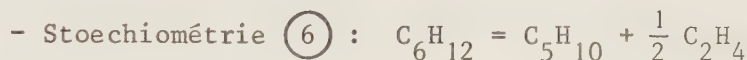
b) Interprétation des autres stoechiométries.



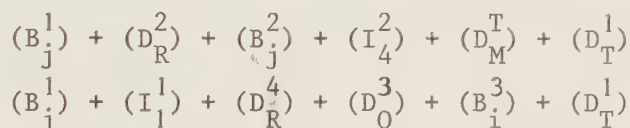
Elle correspond au maillon :



conduisant à la formation de méthyl-2 butène-2, de méthyl-3 pentadiène-1,3 et d'éthyl-2 butadiène-1,3.



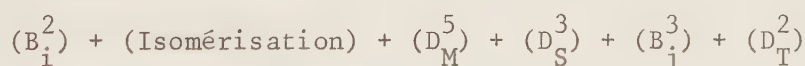
Elle correspond aux maillons :



Ces maillons conduisent chacun au méthyl-2 butène-1 et au méthyl-2 butène-2.



Elle correspond au maillon :



Il se forme du butène-1 et des butènes-2 cis et trans.



Elle correspond soit au maillon :

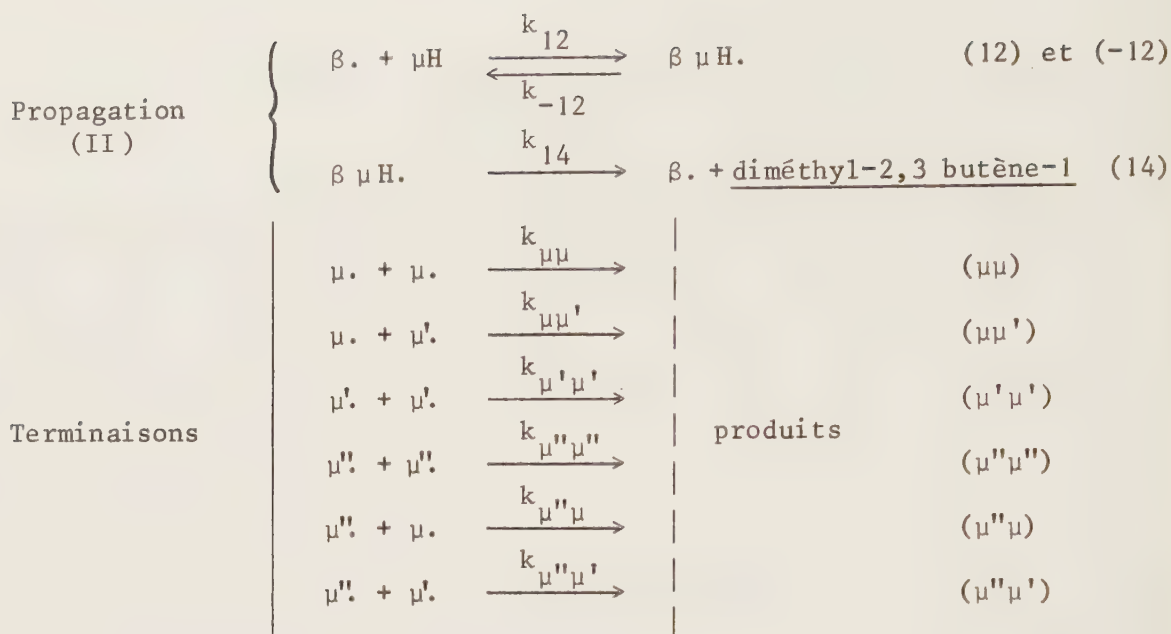


avec formation de butène-1 et de butène-2 cis et trans,

soit au maillon :



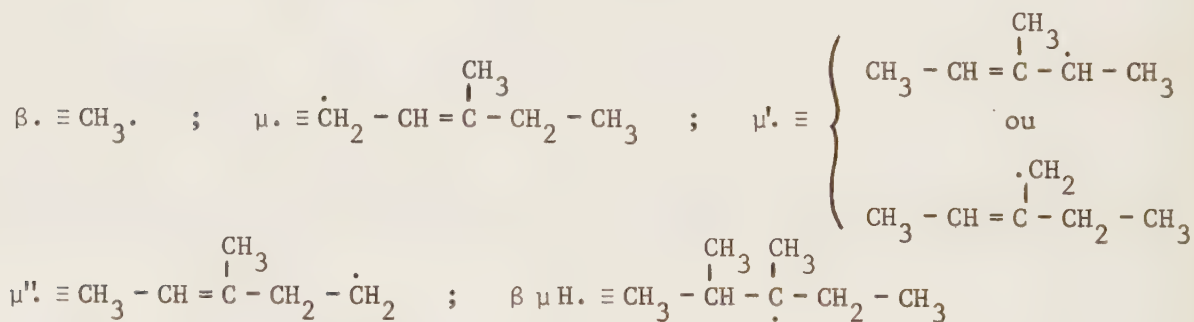
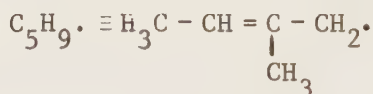
conduisant à l'isobutène.



Dans ce schéma,  $\mu H$  représente la molécule de méthyl-3

pentène-2 cis de départ, soit :  $C - C = \overset{\overset{C}{|}}{C} - C - C$  ;  $m$  représente la molécule d'isoprène et,  $\beta H$ , celle de méthane.

En outre :



Les symboles  $k$  et  $\lambda$  représentent les constantes de vitesse des divers processus.

- Les chaînes sont amorcées par rupture d'une liaison carbone-carbone de la molécule  $\mu H$  de méthyl-3 pentène-2 cis. Cette rupture conduit au radical  $CH_3.$  ( $\beta.$ ) et au radical  $C_5H_9.$  stabilisé par résonance [processus (1)].

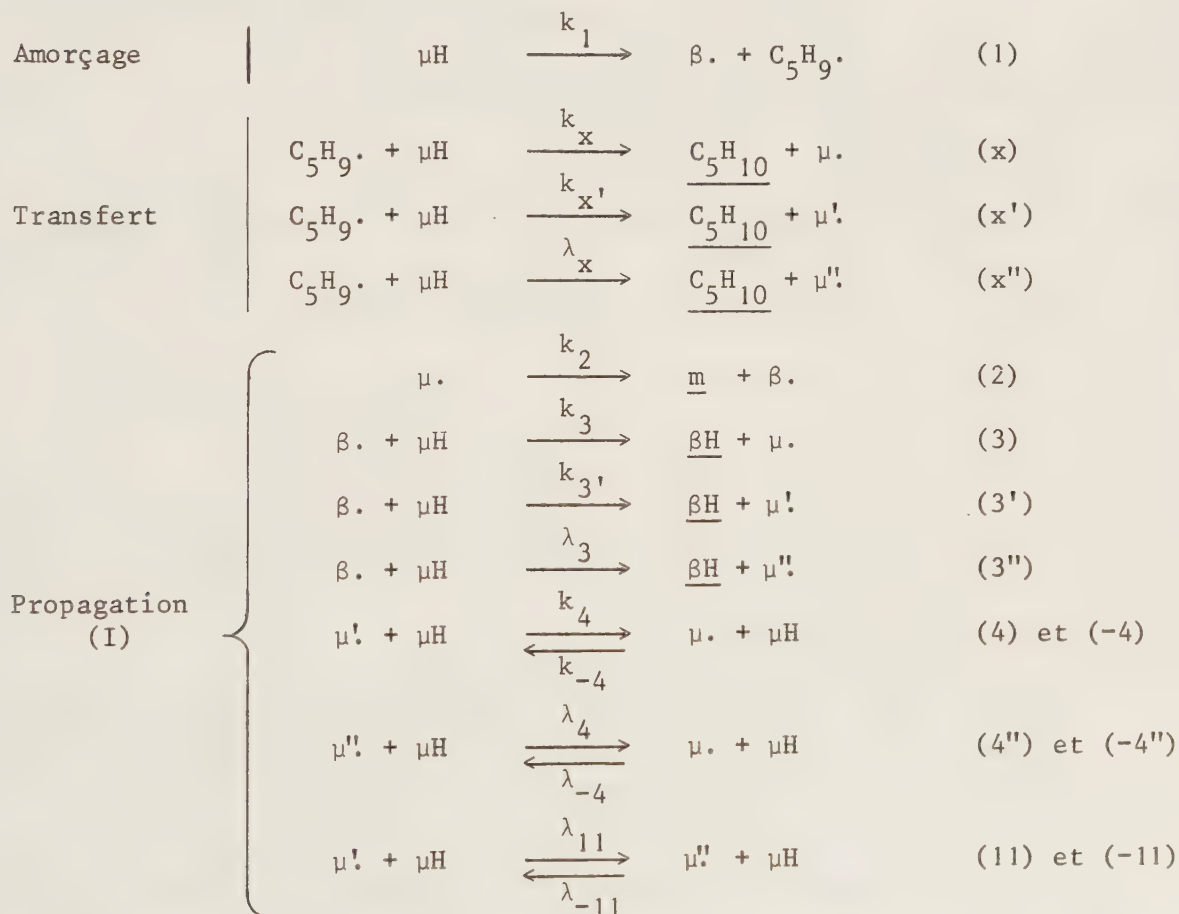
- Les processus de transfert (x), (x') et (x'') donnent naissance aux radicaux porteurs de chaînes  $C_6H_{11}.$  que nous écrivons  $\mu., \mu', \mu''.$

### III - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DE LA REACTION.

L'hypothèse d'un mécanisme radicalaire en chaînes propagées en phase homogène permet d'interpréter, comme on vient de le voir, la formation de l'ensemble des produits de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis. Montrons que cette hypothèse permet également de rendre compte des caractéristiques cinétiques (ordres, énergies d'activation) des produits primaires principaux\* formés à l'instant initial et en réacteur non traité.

#### A - Schéma cinétique et conséquences.

1 - En s'inspirant du symbolisme " $\beta, \mu$ " (<sup>26</sup>), l'on peut proposer a priori le schéma cinétique suivant :



\* Rappelons que les produits primaires principaux sont le méthane, l'isoprène et le diméthyl-2,3 butène-1 et qu'ils représentent environ 90 % des produits de réaction.

a) Les vitesses des processus (3) et (3') doivent être voisines et l'on admettra l'égalité :  $k_3 \approx k_{3'}$ .

b) Les processus (-4'') et (11) sont, eux aussi, semblables : dans les deux cas, un radical stabilisé par résonance réagit par métathèse sur l'oléfine  $\mu\text{H}$  pour conduire à un radical  $\mu''$  non stabilisé par résonance. On peut donc supposer que :  $\lambda_{-4} \approx \lambda_{11}$ .  
Un raisonnement analogue conduit à admettre que :  $\lambda_{-11} \approx \lambda_4$ .

c) On peut montrer que  $\lambda_{-4} \ll \lambda_4$  (cf. annexe VI<sub>A</sub>) et que  $k_4 \approx k_{-4}$  (cf. annexe VI<sub>B</sub>).

d) Enfin, on admettra l'égalité  $k_{\mu\mu} = k_{\mu'\mu'}$ , et en première approximation <sup>(30)</sup> <sup>(32)</sup> :  $k_{\mu\mu'} = 2 \sqrt{k_{\mu\mu} k_{\mu'\mu'}}$  ;  $k_{\mu''\mu} = 2 \sqrt{k_{\mu\mu'} k_{\mu''\mu''}}$  ;  $k_{\mu''\mu'} = 2 \sqrt{k_{\mu'\mu'} k_{\mu''\mu''}}$ .

Dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire des radicaux libres\*, et en supposant les chaînes longues, le schéma proposé conduit aux expressions suivantes :

- vitesse initiale  $V_o$  de formation de méthane ou d'isoprène :

$$V_o = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}} X (\mu\text{H})_o^{3/2}}{1 + 2 \frac{X}{k_2} (\mu\text{H})_o} \quad (\text{I})$$

où  $X = \frac{2 k_4 \lambda_4}{\sqrt{\frac{k_{\mu''\mu''}}{k_{\mu\mu}}} \lambda_3 k_4 + \lambda_4} \quad (\text{II})$ , et où  $(\mu\text{H})_o$  représente

la concentration initiale de méthyl-3 pentène-2 cis.

- vitesse initiale  $V_o^{\text{DMB}}$  de formation de diméthyl-2,3 butène-1 :

$$V_o^{\text{DMB}} = \frac{k_{12} k_{14}}{k_{-12} + k_{14}} \cdot \frac{V_o}{2 k_3 + \lambda_3} \quad (\text{III})$$

---

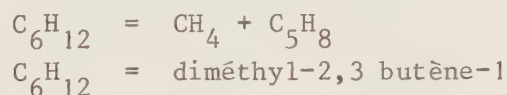
\* Cette hypothèse est justifiée dans l'annexe III.

Les radicaux notés  $\mu$ . sont stabilisés par résonance et peuvent se décomposer monomoléculairement par rupture d'une liaison C-C. Les radicaux  $\mu'$ . et  $\mu''$ . ne peuvent se décomposer que par une rupture C-H beaucoup plus difficile qu'une rupture C-C\*. Les radicaux de types  $\mu'$ . sont stabilisés par résonance alors que ceux de type  $\mu''$ . ne le sont pas.

- Les propagations comportent des processus (2), (-12) et (14) de décomposition quasi-monomoléculaire de radicaux ( $\mu$ . et  $\beta \mu H$ .), des processus de métathèse (3), (3'), (3''), (4), (-4), (4''), (-4''), (11), (-11) des radicaux  $\beta$ .,  $\mu$ .,  $\mu'$ .,  $\mu''$ ., avec le méthyl-3 pentène-2 cis et un processus d'addition (12) de  $\beta$ . sur cette oléfine.

- Enfin les terminaisons impliquent seulement la recombinaison deux à deux des porteurs de chaîne  $\mu$ .,  $\mu'$ . et  $\mu''$ . ; en effet, les radicaux  $\beta$ . et  $\beta \mu H$ . sont beaucoup plus réactifs que les radicaux  $\mu$ . et  $\mu'$ . stabilisés par résonance et leur concentration dans le milieu est probablement trop faible pour qu'ils puissent participer aux terminaisons. Ce point sera discuté et justifié au chapitre suivant.

Remarque : Ce schéma permet de retrouver les stoechiométries primaires principales de la réaction :



En regroupant les processus de propagation sur la figure 26, on observe que divers types de maillons peuvent se propager simultanément et qu'à chacun d'eux correspond, par exemple, une même stoechiométrie de formation de méthane et d'isoprène. C'est ainsi qu'un radical  $\beta$ . peut arracher un atome H de la molécule  $\mu H$  selon le processus (3) et donner naissance à une molécule de méthane et à un radical  $\mu$ . ; ce dernier radical se décompose en régénérant  $\beta$ . et en formant une molécule d'isoprène, etc.

## 2 - Analysons les conséquences théoriques de ce mécanisme.

Le nombre des constantes de vitesse impliquées dans le schéma proposé peut être réduit, moyennant certaines hypothèses fondées sur la similitude des radicaux stabilisés par résonance  $\mu$ . et  $\mu'$ . :

---

\* Ainsi l'énergie de dissociation de la liaison  $CH_3\dot{C}HCH_2-H$  est de  $39 \text{ kcal.mole}^{-1}$  tandis que celle de la liaison  $CH_3\dot{C}HCH_2-CH_3$  est de  $27 \text{ kcal.mole}^{-1}$  (31).

et par suite :

$$V_o = \frac{2\sqrt{\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}} k_4 (\mu H)_o^{3/2}}{1 + 4 \frac{k_4}{k_2} (\mu H)_o} \quad (IV)$$

Remarque : Cette expression de  $V_o$  peut être obtenue directement à partir du schéma général en supprimant les radicaux  $\mu''$ .  
En effet, ces radicaux sont en concentration négligeable pour deux raisons indépendantes l'une de l'autre :

- parce qu'ils sont formés par le processus (3'') relativement lent (cas  $\lambda_3 \ll k_3$ ) ;
- parce qu'ils sont consommés par les processus (4'') et (-11) beaucoup plus rapides que le processus (4) (cas  $\lambda_3 \approx k_3$  avec  $k_4 \ll \lambda_4$ ).

L'expression simplifiée (IV) de  $V_o$  permet de prévoir l'existence de deux cas limites intéressants :

1er cas :  $4 k_4 (\mu H)_o \gg k_2$

Cette inégalité signifie que la réaction (4) est plus rapide que le processus (2) : ce cas limite pourrait être atteint à basse température car (2) est un processus de forte énergie d'activation. L'expression de  $V_o$  s'écrit alors :

$$V_o \approx \left( \frac{k_1}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} \cdot \frac{k_2}{2} \cdot (\mu H)_o^{1/2} \quad (V')$$

Dans ces conditions le processus (2) règle la vitesse de la propagation (I) de la réaction ; l'ordre initial de formation du méthane ou de l'isoprène est 0,5 ; l'énergie d'activation correspondante est égale à  $\frac{E_1}{2} + E_2^*$  ( $\approx 75 \text{ kcal.mole}^{-1}$  ; cf. § III B de ce chapitre).

2ème cas :  $4 k_4 (\mu H)_o \ll k_2$

La réaction (2) est plus rapide que le processus (4) ; ce cas peut survenir à haute température. La vitesse initiale de formation de méthane ou d'isoprène s'écrit :

---

\*  $E_j$  désigne l'énergie d'activation du processus élémentaire j.

L'expression de X est complexe ; elle se simplifie si l'on tient compte des ordres de grandeur des diverses constantes de vitesse.

a) La constante de vitesse  $k_{\mu\mu}$  de recombinaison de deux radicaux  $\mu$ . stabilisés par résonance peut être estimée aux environs de  $10^{12}$  ml.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ; cette valeur a été proposée par BENSON (<sup>33</sup>, p. 154) pour la recombinaison de deux radicaux méthyl allyle. La constante de vitesse  $k_{\mu''\mu''}$  relative à la combinaison de deux radicaux  $\mu''$ . non stabilisés par résonance est inférieure ou égale à  $10^{13,3}$  ml.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, valeur donnée par SHEPP (<sup>34</sup>) pour la recombinaison de deux radicaux méthyle (<sup>33</sup>, p. 135) (<sup>35</sup>).  $\sqrt{k_{\mu''\mu''}/k_{\mu\mu}}$  doit donc être approximativement compris entre 1 et 4.

b) L'énergie d'activation du processus (4'') impliquant la métathèse d'un radical non stabilisé par résonance peut être évaluée aux environs de 10 kcal.mole<sup>-1</sup> (<sup>36</sup>) ; celle du processus (4) faisant intervenir un radical stabilisé par résonance, donc moins réactif, est probablement supérieure à 10 kcal.mole<sup>-1</sup> (<sup>37</sup>). Les facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse  $k_4$  et  $\lambda_4$  ne pouvant guère différer entre eux, on peut admettre l'inégalité :  $k_4 < \lambda_4$  et peut être même  $k_4 \ll \lambda_4$ .

c) La constante de vitesse  $\lambda_3$  du processus (3'') ne peut être que très inférieure ou inférieure à  $k_3$  ou encore de l'ordre de grandeur de  $k_3$ .

En effet,  $\lambda_3 \ll k_3$  signifie que les atomes H situés en  $\alpha$  de la double liaison sont, lors de la métathèse, beaucoup plus réactifs que les autres atomes H de l'oléfine de départ ; cette hypothèse paraît acceptable (<sup>38</sup>).

La seconde éventualité,  $\lambda_3 \approx k_3$  est plus discutable. Elle pourrait, cependant, trouver sa justification dans le postulat de HAMMOND selon lequel l'état de transition d'une réaction exothermique "ressemble" davantage aux réactifs qu'aux produits (<sup>39</sup>, p. 75). D'après cet énoncé, les réactions (3) et (3'') qui sont exothermiques (cf. annexe VI<sub>C</sub>) et impliquent les mêmes réactifs admettraient des états de transition semblables. Les énergies d'activation des deux réactions seraient alors voisines (<sup>40</sup>).

Quelle que soit l'importance de  $\lambda_3$  par rapport à  $k_3$ , les considérations précédentes permettent d'écrire X sous la forme simplifiée :  
 $X \approx 2 k_4$  (II bis)

Tableau IX

| T (°C)                                                                                            | 472              | 530               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| $\sqrt{\frac{k_{\mu\mu}}{k_1}} \cdot \frac{1}{X}$<br>(mole <sup>1/2</sup> .ml <sup>-1/2</sup> .s) | 1,5              | 0,11              |
| $\frac{2}{k_2} \sqrt{\frac{k_{\mu\mu}}{k_1}}$<br>(mole <sup>-1/2</sup> .ml <sup>1/2</sup> .s)     | $2,3 \cdot 10^6$ | $0,05 \cdot 10^6$ |

En admettant pour  $k_1$  et  $k_{\mu\mu}$  les valeurs suivantes (cf. discussion de ces valeurs au chapitre III) :

$$(VII) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_1 = 10^{15,5 - 70\,500/4,57\,T} \text{ s}^{-1} * \\ k_{\mu\mu} = 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} \end{array} \right.$$

On obtient des valeurs de  $k_2$  et de X consignées dans le tableau X.

Tableau X

| T (°C)                                          | 472               | 530               |
|-------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$                   | $3,46 \cdot 10^2$ | $2,64 \cdot 10^3$ |
| $X \text{ (ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$ | $2,66 \cdot 10^8$ | $6,03 \cdot 10^8$ |

b) Estimation des paramètres impliqués dans le modèle théorique (1) de  $V_0$ . Précision de cette estimation.

Nous avons repris l'estimation des paramètres de notre modèle par une méthode plus directe que la méthode graphique précédente.

\* Dans les expressions des constantes de vitesse, T est exprimé en Kelvin.

$$V_o \approx 2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} k_4 (\mu H)_o^{1/2} \quad (V'')$$

Le processus (4) règle la vitesse de la propagation (I) de la réaction ; l'ordre initial de formation du méthane ou de l'isoprène est 1,5, l'énergie d'activation correspondante est égale à  $\frac{E_1}{2} + E_4$  ( $\approx 48 \text{ kcal.mole}^{-1}$  ; cf. § III B de ce chapitre).

## B - Confrontation à l'expérience.

Nous nous intéresserons successivement à la formation du méthane ou de l'isoprène puis à celle du diméthyl-2,3 butène-1.

### 1 - Formation du méthane ou de l'isoprène.

a) Compatibilité de l'expression  $V_o$  de la vitesse initiale avec les résultats expérimentaux.

L'expression (I) de la vitesse initiale  $V_o$  de formation du méthane ou de l'isoprène, déduite du schéma précédent, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{(\mu H)_o^{1/2}}{V_o} = \frac{1}{\sqrt{\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}}} \cdot \frac{1}{(\mu H)_o} + \frac{2}{\sqrt{\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}} k_2} \quad (VI)$$

où  $(\mu H)_o^{1/2}/V_o$  apparaît comme une fonction linéaire de l'inverse de la concentration initiale de l'oléfine.

Sur les figures 27 et 28, on a porté  $(\mu H)_o^{1/2}/V_o$  en fonction de  $(\mu H)_o^{-1}$ , pour des températures égales à 472°C et 530°C. Nos résultats expérimentaux paraissent compatibles avec le modèle théorique proposé (I) ou (VI).

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite des moindres carrés, on peut évaluer les paramètres du modèle théorique (VI). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IX :

La variation  $\frac{\Delta z}{z}$  est importante pour  $k_2^{472}$ ,  $X^{472}$  et  $X^{530}$ . Il en résulte que la précision sur ces valeurs est bonne. Par contre la variation relative de  $z$  est faible pour  $k_2^{530}$  : cette valeur est plus mal déterminée. Cela peut expliquer la différence notable entre la valeur  $k_2^{530}$  indiquée dans le tableau X et celle du tableau XI\*. La difficulté de la détermination de  $k_2^{530}$  se comprend en remarquant qu'à cette température  $2 \frac{X^{530}}{k_2^{530}} (\mu H)_0 \approx 0,3$ , et que dans l'expression (I) de la vitesse initiale, le terme du numérateur,  $\sqrt{\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}} X^{530} (\mu H)_0^{3/2}$ , où ne figure pas  $k_2^{530}$ , est prépondérant.

Il est possible d'aller plus loin et d'estimer\*\* les expressions des constantes  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $\lambda_4$  en fonction de la température,

\* Cette différence provient du fait que les estimations ont été effectuées sur deux modèles différents : l'un est linéaire, l'autre ne l'est pas (43).

\*\* Cette estimation a été faite en essayant d'ajuster aux valeurs expérimentales des vitesses initiales une surface théorique  $V_0$  ( $C_0$ ,  $T$ ,  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $\lambda_4$ ) par la méthode des moindres carrés en utilisant la technique de ROSENBROCK (42). Une telle méthode s'est révélée assez peu sélective. En effet :

1) Dans l'intervalle de température considéré, divers couples ( $a_i$ ,  $E_i$ ) conduisent, compte tenu de la précision, à des valeurs de  $k_i = 10^{\frac{a_i - E_i}{RT}}$  équivalentes. Ainsi, par exemple, pour  $k_4$  ( $\text{ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), on obtient :

Tableau XIII

| n° | couple |                                  | $k_4^{472}$ | $k_4^{530}$ |
|----|--------|----------------------------------|-------------|-------------|
|    | $a_4$  | $E_4$ ( $\text{cal.mole}^{-1}$ ) |             |             |
| 1  | 11,1   | 10 000                           | $10^{8,2}$  | $10^{8,4}$  |
| 2  | 12,0   | 13 000                           | $10^{8,2}$  | $10^{8,5}$  |
| 3  | 12,8   | 16 000                           | $10^{8,1}$  | $10^{8,5}$  |

Dans tous les cas les valeurs obtenues après "optimisation" sont proches des valeurs initiales correspondant aux couples n°s 1, 2 ou 3 choisis au départ. Dès lors, seules des considérations thermochimiques associées aux données de la littérature, permettent de trancher (cf. chapitre III de cette partie).

2) Les paramètres  $b_4$  et  $\epsilon_4$  de  $\lambda_4 = 10^{\frac{b_4 - \epsilon_4}{RT}}$  sont déterminés avec une très mauvaise précision. Ceci s'explique en considérant que  $\lambda_4$ , plus grand que  $k_4$ , disparaît pratiquement de l'expression de  $V_0$  ( $X \approx 2 k_4$ ).

En prenant pour  $k_1$  et  $k_{\mu\mu}$  les valeurs (VII) précédemment indiquées, nous avons ajusté à l'aide d'un ordinateur une courbe théorique d'équation (I) à nos vitesses initiales expérimentales. Pour cela nous avons recherché le minimum de la fonction "somme des carrés des écarts relatifs"\* (<sup>41</sup>, p. 36) par la technique de ROSENBROCK (<sup>42</sup>). Les valeurs de  $k_2$  et de X obtenues à 472 et 530°C sont données dans le tableau XI.

Tableau XI

| T (°C)                                      | 472         | 530         |
|---------------------------------------------|-------------|-------------|
| $k_2$ (s <sup>-1</sup> )                    | $3,52.10^2$ | $3,25.10^3$ |
| X (ml.mole <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | $2,64.10^8$ | $5,69.10^8$ |

Pour chiffrer la précision des déterminations de  $k_2$  et de X, nous avons fait varier à chacune des deux températures considérées,  $k_2$  seul, puis X seul de 5 % à partir des valeurs du tableau XI. Nous avons alors calculé la variation qui en résultait pour la fonction z, somme des carrés des écarts relatifs (cf. tableau XII).

Tableau XII

| T (°C) | La variation de $k_2$ de 5 % entraîne une variation relative de z, $\frac{\Delta z}{z}$ égale à : | La variation de X de 5 % entraîne une variation relative de z, $\frac{\Delta z}{z}$ égale à : |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 472    | 46 %                                                                                              | 21 %                                                                                          |
| 530    | 5 %                                                                                               | 23 %                                                                                          |

\* Fonction somme des carrés des écarts relatifs :

$$z = \sum \left[ \frac{(V_o \text{ expérimental} - V_o \text{ calculé par (I)})^2}{V_o \text{ expérimental}} \right]^2$$

c) Interprétation des valeurs expérimentales de  $n_o$  et  $E_o$ .

- Energie d'activation.  
.....

En portant les valeurs estimées des constantes de vitesse dans l'expression (I) de la vitesse initiale de formation de méthane et d'isoprène, on peut déterminer une énergie d'activation moyenne de formation de ces produits dans l'intervalle de température exploré (cf. annexe VII<sub>A</sub>). Les valeurs des énergies d'activation indiquées dans le tableau de l'annexe VII<sub>A</sub>, donnent pour le domaine 460-530°C une valeur moyenne de l'énergie d'activation globale de la réaction, à l'instant initial, égale à 61 kcal.mole<sup>-1</sup> en bon accord avec la valeur de 62 kcal.mole<sup>-1</sup> déterminée expérimentalement.

- Ordres.  
.....

D'une manière analogue à celle indiquée ci-dessus, on détermine, par le calcul, un ordre initial, à une température donnée et dans un domaine de concentration restreint correspondant au domaine expérimental. En faisant varier la température, on obtient l'ordre initial  $n_o$  de formation du méthane et de l'isoprène en fonction de T (cf. annexe VII<sub>B</sub>) indiqué au tableau XIV.

Tableau XIV

| T (°C) | $n_o$ calculé | $n_o$ mesuré |
|--------|---------------|--------------|
| 472    | 0,85          | 0,9          |
| 530    | 1,16          | 1,2          |

Remarque : longueur de chaîne.

Il est possible de calculer la longueur de chaîne :  $l = V_o/v_1$  où  $v_1$  représente la vitesse d'amorçage :  $v_1 = k_1 (\mu H)_o$ . Elle varie d'environ 35 à 460°C, à environ 25 à 530°C. L'hypothèse des chaînes longues semble donc justifiée a posteriori.

en adoptant pour  $k_1$  et  $k_{\mu\mu}$  les valeurs (VII), de telle manière que les vitesses initiales théoriques calculées d'après la formule (I) soient aussi proches que possible des valeurs expérimentales. L'estimation repose donc cette fois sur toutes les valeurs expérimentales des vitesses initiales obtenues :

- en faisant varier la température à concentration initiale de méthyl-3 pentène-2 cis constante,
- en faisant varier la concentration initiale à 472 et 530°C. L'on a utilisé une expression simplifiée de X dans laquelle on admet l'égalité  $k_3 \approx \lambda_3$ .

On obtient les valeurs suivantes \* :

$$(VIII) \quad \begin{cases} k_2 = 10^{14,3} e^{-40\,100/RT} \text{ s}^{-1} \\ k_4 = 10^{12,0} e^{-13\,100/RT} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ \lambda_4 = 10^{11,9} e^{-7\,500/RT} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} \end{cases}$$

Cet ensemble de valeurs conduit à des vitesses théoriques qui, dans tout le domaine de température et de pression exploré, différent de moins de 10 %, en moyenne, des valeurs expérimentales.

- Ainsi, on a porté sur la figure 15 le logarithme de  $10^6 v_o^{\text{théorique}}$  en fonction de  $10^3/T(K)$  : la courbe obtenue est en bon accord avec les points expérimentaux.

- Les expressions (VIII) permettent d'évaluer le rapport  $\lambda_4/k_4$  dans le domaine de température étudié : ce rapport est supérieur à 27.

Quelle que soit la valeur de  $(k_{\mu\mu\mu\mu}/k_{\mu\mu})^{1/2}$  (comprise entre 1 et 4), quelle que soit la valeur de  $\lambda_3$  par rapport à  $k_3$  ( $\lambda_3 \ll k_3$  ou  $\lambda_3 \approx k_3$ ), l'expression (II bis) de X se trouve justifiée ainsi que les expressions (V') et (V'') correspondant aux deux cas limites discutés au § III-A.

---

\* R est exprimé en  $\text{cal.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### 3 - Influence des parois du réacteur.

La réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis est, comme on l'a vu, pratiquement indépendante de l'étendue (rapport s/v) des parois de réacteurs non traités. On peut donc conclure -comme nous l'avons fait au début de ce chapitre- que la réaction est essentiellement homogène, du moins en réacteur non traité.

Remarque. Il se pourrait que des processus hétérogènes d'amorçage et de terminaison des chaînes apparaissent simultanément en présence de parois, les premiers conduisant à une accélération de la réaction, les seconds à une inhibition ; l'effet global résultant de ces deux influences, l'une accélératrice, l'autre inhibitrice (44) (45) pourrait être imperceptible. Une telle interprétation paraît peu probable dans le cas de réacteurs non traités.

Par contre, dans le cas de réacteurs traités à l'oxyde de plomb on observe des effets de parois sensibles. Il apparaît donc que le traitement chimique de ces parois, suivi éventuellement d'un conditionnement, donne naissance à des processus hétérogènes d'amorçage ou de terminaison ou simultanément à des processus des deux types. Il conviendrait donc de compléter, dans ce cas, le schéma réactionnel proposé en ajoutant de tels processus hétérogènes. Mais il devient alors illusoire d'entreprendre une étude quantitative du phénomène, en raison précisément des irréproductibilités inhérentes aux processus hétérogènes. Remarquons cependant que de tels effets de parois témoignent de la complexité de la réaction et confirment l'hypothèse que nous avons retenue du mécanisme radicalaire en chaînes.

### CONCLUSION.

Le mécanisme radicalaire en chaînes proposé rend bien compte des résultats expérimentaux concernant la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur en réacteur non traité. Il explique l'ensemble des stoechiométries primaires de la réaction ; dans le cas particulier des stoechiométries principales :



2 - Isomérisation du méthyl-3 pentène-2 cis en diméthyl-2,3 butène-1.

a) Ordre initial de formation du diméthyl-2,3 butène-1.

D'après la formule (III), cet ordre, pour une température donnée, devrait être égal à l'ordre initial de formation du méthane ou de l'isoprène. C'est bien ce que l'on observe pratiquement à 472 et 530°C (cf. § II<sub>2</sub> du chapitre I).

b) Energie d'activation.

Si l'on admet l'égalité  $k_{14} \approx k_{-12}$  -ce qui paraît raisonnable compte tenu de la similitude des processus (14) et (-12)- l'expression (III) s'écrit plus simplement :

$$\frac{V_o^{DMB}}{V_o} = \frac{k_{12}}{4 k_3 + 2 \lambda_3} = \frac{k_{12}}{\alpha k_3} \quad (IX)$$

en posant  $\alpha = 4 + 2 \lambda_3/k_3$

On remarquera que  $\alpha = 4$  si  $\lambda_3 \ll k_3$   
et  $\alpha = 6$  si  $\lambda_3 \approx k_3$

Posons  $k_{12} = A_{12} e^{-E_{12}/RT}$  et  $k_3 = A_3 e^{-E_3/RT}$

l'expression (IX) s'écrit :

$$\log \frac{V_o^{DMB}}{V_o} = \log A_{12} - \log A_3 - \log \alpha - \frac{E_{12} - E_3}{2,3 RT}$$

La figure 29 représente  $\log V_o^{DMB}/V_o$  en fonction de  $10^3/T$  ; la droite obtenue a une pente voisine de zéro et une ordonnée à l'origine égale à - 0,88. Par suite  $E_{12} \approx E_3$  (ce résultat peut se déduire directement de l'égalité des énergies d'activation de formation de méthane, d'isoprène et de diméthyl-2,3 butène-1), et :

$$\log A_3 - \log A_{12} \approx 0,3 \quad \text{si} \quad \alpha = 4$$

$$\log A_3 - \log A_{12} \approx 0,1 \quad \text{si} \quad \alpha = 6$$

Compte tenu de la précision des déterminations de facteurs préexponentiels :

$$\underline{\log A_3 \approx \log A_{12} + 0,2}$$

# CHAPITRE III

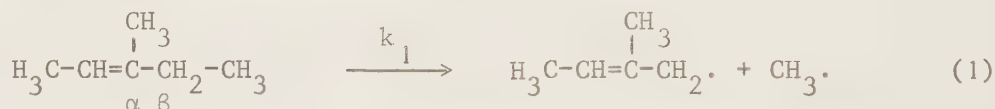
## D I S C U S S I O N

### I - SUR LES PROCESSUS ELEMENTAIRES DU SCHEMA CINETIQUE PROPOSE.

#### A - Amorçages des chaînes.

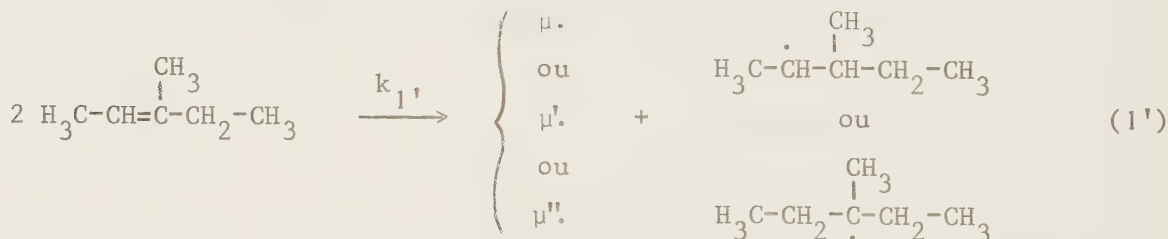
Deux processus d'amorçage des chaînes sont a priori possibles :  
1'un monomoléculaire, 1'autre bimoléculaire.

Le processus monomoléculaire le plus probable\* consiste en la perte d'un groupement  $\text{CH}_3$ . en  $\beta$  de la liaison double :

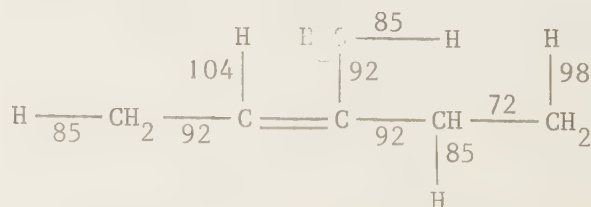


Des processus de ce type ont été proposés lors d'études de décompositions thermiques d'oléfines en  $\text{C}_6$  <sup>(13)</sup> <sup>(14)</sup> <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> <sup>(47)</sup>.

Le processus bimoléculaire le plus probable est un transfert d'hydrogène conduisant à la formation d'un radical  $\mu$ .,  $\mu'$ . ou  $\mu''$ . et à un radical alkyle.



\* A l'aide des données de la littérature <sup>(31)</sup> <sup>(46)</sup> sur les énergies de liaison C-H et C-C de molécules d'oléfines, on peut évaluer (en kcal.mole<sup>-1</sup>) les différentes énergies de dissociation des liaisons de la molécule de méthyl-3 pentène-2 cis à 298 K :



il permet en outre d'interpréter :

- le changement d'ordre initial entre 472 et 530°C,
- l'énergie d'activation globale de la réaction entre 460 et 530°C, à condition d'admettre que les radicaux libres  $\mu$ . et  $\mu'$ ., bien que stabilisés par résonance, ne sont pas totalement inactifs. Enfin, l'on a pu évaluer diverses constantes de vitesse de processus élémentaires dont les valeurs seront discutées au chapitre suivant.

Tableau XV

| Corps décomposés                                                                                                                | $\log A$<br>( $s^{-1}$ ) | E<br>(calories) | Références                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|---------------------------|
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C$                                                                                 | 16,0                     | 73 300          | ( <sup>48</sup> , p. 392) |
|                                                                                                                                 | 15,7                     | 74 400          | ( <sup>49</sup> )         |
|                                                                                                                                 | 16,3                     | 72 000          | ( <sup>50</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C$                                          | 15,7                     | 72 200          | ( <sup>49</sup> )         |
|                                                                                                                                 | 15,9                     | 69 200          | ( <sup>50</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C-C$                                                                               | 15,5                     | 70 400          | ( <sup>49</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C$                                          | 16,9                     | 69 000          | ( <sup>50</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C-C$                                        | 15,5                     | 67 600          | ( <sup>49</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C-C$                                        | 15,7                     | 68 400          | ( <sup>49</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C-C$ | 15,7                     | 65 000          | ( <sup>49</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C-C$                                        | 15,8                     | 65 500          | ( <sup>51</sup> )         |
| $C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C$   | 15,6                     | 62 800          | ( <sup>49</sup> )         |
| $>C=C-C\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\mid}}C$                                         | 14,9                     | 73 800          | ( <sup>52</sup> )         |

Des amorçages du même type ont été proposés pour la réaction thermique du propène (<sup>24</sup>), du méthyl-2 butène-2 et du diméthyl-2,3 butène-2 (<sup>17</sup>).

Nous allons évaluer les constantes de vitesse des réactions (1) et (1').

### 1 - Réaction (1).

La littérature ne fournit aucune donnée relative au facteur de fréquence de ce processus. Il est possible de l'estimer par analogie avec des évaluations de facteurs de fréquence de processus du même type (rupture d'une liaison C-C en  $\beta$  d'une double liaison) consignés dans le tableau XV.

Compte tenu de la précision de ces résultats\* et avec toutes les réserves inhérentes à la méthode utilisée, on peut estimer  $\log A_1 \approx 15,5$  ( $s^{-1}$ ).

Les données de la littérature permettent d'évaluer l'énergie d'activation du processus (1) en calculant sa variation d'enthalpie standard et en considérant comme négligeable l'énergie d'activation du processus inverse (cf. annexe VI<sub>D</sub>) :

$$E_1 \approx 70\,500 \text{ calories.mole}^{-1} \text{ vers } 800 \text{ K}$$

On peut donc estimer :

$$k_1 \approx 10^{15,5} \cdot e^{-70\,500/RT} s^{-1}$$

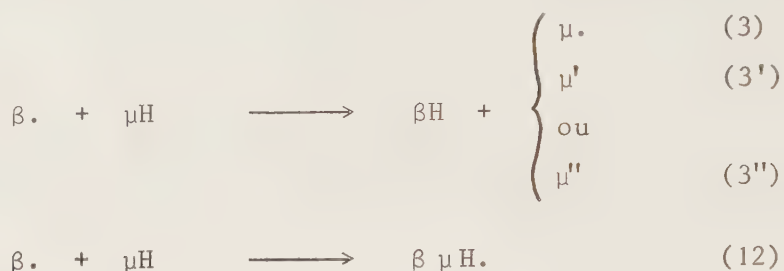
### 2 - Réaction (1').

Aucune donnée relative au facteur de fréquence  $A_1$ , n'existe dans la littérature. SERES et coauteurs (<sup>53</sup>) estiment la valeur du facteur de fréquence de réactions métathétiques oléfine + oléfine à  $10^{13 \pm 1,5} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot s^{-1}$ . Nous retiendrons la valeur de BENSON (<sup>33</sup>, p. 132) :  $A_1 \approx 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot s^{-1}$ .

---

\* Les incertitudes sur  $\log A$  seraient au mieux de  $\pm 0,3$  mais pourraient être de  $\pm 0,6$ .

en s'additionnant sur la double liaison, soit en arrachant un atome d'hydrogène :



Les paramètres cinétiques de réactions métathétiques de radicaux  $\text{CH}_3.$  sur des oléfines ayant jusqu'à six atomes de carbone, ont été déterminés\* (38) (56) (59). Exception faite de l'éthylène, les énergies d'activation mesurées sont toutes voisines de  $8 \text{ kcal.mole}^{-1}$ . Pour le diméthyl-2,3 butène-2, TROTMAN-DICKENSON et STEACIE (38) proposent, entre 180 et 340°C :

$$k \approx 10^{11,6} \cdot e^{-7800/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour ce même corps, CVETANOVIC et IRWIN (56) indiquent, avec quelques réserves :

$$k \approx 10^{12,1} \cdot e^{-8900/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les constantes de vitesse des réactions d'addition de radicaux  $\text{CH}_3.$  sur des oléfines ont été mesurées (56) ou évaluées (60). Pour toutes les oléfines considérées, les énergies d'activation sont encore voisines entre elles, et de l'ordre de 7 à 8  $\text{kcal.mole}^{-1}$ . Pour le diméthyl-2,3 butène-2, on propose (56), entre 80 et 180°C :

$$k_{\text{add.}} \approx 10^{10,3} \cdot e^{-6800/RT} \text{ ml. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Comme le remarquent CVETANOVIC et IRWIN (56), l'énergie d'activation de la réaction d'addition d'un radical méthyle sur une oléfine

---

\* TROTMAN-DICKENSON et STEACIE (38) considèrent que les hydrogènes actifs sont ceux situés sur un carbone adjacent à la double liaison : les paramètres déterminés sont ceux relatifs à des réactions du type (3) ou (3').

La valeur de l'énergie d'activation minimale de la réaction (1') est évaluée à :  $E_{1'} \approx 41,4$  kcal/mole vers 800 K (cf. Annexe VI<sub>E</sub>).

$$k_{1'} \approx 10^{12} \cdot e^{-41\,400/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### 3 - Importance relative des réactions (1) et (1') dans nos conditions expérimentales.

Avec les évaluations précédentes de  $k_1$  et  $k_{1'}$ , on calcule, à 472°C et pour une concentration initiale de méthyl-3 pentène-2 cis d'environ  $10^{-6}$  mole/ml :

$$\frac{v_1}{v_{1'}} \gg 10$$

Le processus (1') peut être négligé devant le processus (1). Or, on a vu que, dans nos conditions expérimentales, nos résultats sont compatibles avec un amorçage monomoléculaire (1) ; ils le sont donc aussi avec les estimations des constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_{1'}$ .

### B - Décomposition du radical $\mu$ .



S'il existe dans la littérature quelques valeurs relatives aux constantes de vitesse de décomposition de radicaux alkyles (cf. par exemple (30) (29)), il n'existe que fort peu de résultats concernant la décomposition de radicaux insaturés (54) ou stabilisés par résonance (55) (25). Cependant les paramètres cinétiques d'addition des radicaux méthyle sur le butadiène-1,3 (56) (57) (58) et sur l'isoprène (57) (58) sont connus et permettent, en utilisant des données thermodynamiques, d'évaluer  $E_2 \approx 39$  kcal/mole et  $A_2 \approx 10^{14,2} \text{ s}^{-1}$ . (cf. Annexe VI<sub>F</sub>). Ces résultats concordent avec nos déterminations expérimentales :  $E_2 \approx 40,1$  kcal/mole et  $A_2 \approx 10^{14,3} \text{ s}^{-1}$ .

### C - Réactions du radical $\text{CH}_3\cdot$ dans les processus de propagation.

Ce radical de type  $\beta$ . selon la terminologie de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE (26), peut réagir avec le méthyl-3 pentène-2 cis soit

analytique de la décomposition thermique de ces oléfines, TANIEWSKI ne détecte aucun hydrocarbure à plus de quatre atomes de carbone : or, dans le cas de la réaction thermique du méthyl-4 pentène-1, LADENHEIM et BARTOK (<sup>16</sup>) observent la formation de méthyl-4 pentène-2\*, et dans le cas de la pyrolyse du méthyl-2 pentène-1, BAAS et VLUGTER (<sup>5</sup>) signalent la formation de quantités non négligeables d'isoprène\*. Dans les schémas cinétiques qu'il propose, TANIEWSKI ne donne aucune formule développée des radicaux C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. considérés. Lors de l'étude du méthyl-4 pentène-1 il est vraisemblable qu'il ne tient compte que du radical

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$$
 susceptible de se décomposer facilement en radical allyle\*\*

et en propylène. Il néglige alors les radicaux  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C} \end{array}$  stabilisés par résonance et présents en grande quantité dans le milieu réactionnel. De même dans son schéma relatif à la pyrolyse du méthyl-2 pentène-1,

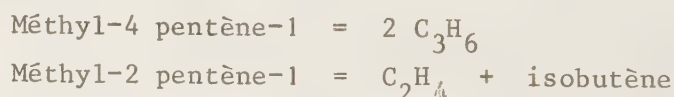
TANIEWSKI paraît ne considérer que le radical  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}} \end{array}$  qui se décompose en donnant de l'éthylène et le radical méthylallyle\*\*, négligeant ainsi

le radical stabilisé  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C} \end{array}$ .

Une estimation de paramètres cinétiques de réactions du type :  
 radical stabilisé + hydrocarbure insaturé → hydrocarbure insaturé  
 + radical stabilisé  
 a été faite par BENSON et SHAW (<sup>55</sup>) en 1967. Pour la réaction :

\* Les travaux de LADENHEIM et BARTOK ainsi que ceux de BAAS et VLUGTER sont effectués dans des systèmes dynamiques alors que TANIEWSKI utilise une méthode statique. En outre BAAS et VLUGTER opèrent vers 700°C alors que TANIEWSKI effectue des pyrolyses vers 500°C.

\*\* Ces radicaux réagissent dans chaque cas sur le substrat selon les réactions (a) et (b). On a alors les propagations interprétant les stoechiométries principales :



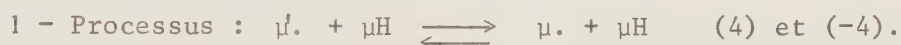
est voisine de celle de métathèse correspondante. Vers 472°C, et avec le diméthyl-2,3 butène-2, il apparaîtrait même que la métathèse soit légèrement favorisée par rapport à la réaction d'addition.

Nos mesures sont tout à fait compatibles avec ces résultats.

En effet, pour le méthyl-3 pentène-2 cis nous trouvons :

$$\begin{aligned} E_3 &\approx E_{12} \\ \log A_3 &\approx \log A_{12} + 0,2 \end{aligned}$$

D - Réactions de métathèse des radicaux  $\mu$ .,  $\mu'$ .,  $\mu''$ . avec le méthyl-3 pentène-2 cis.



Les radicaux allyliques ont longtemps été considérés comme des radicaux inactifs (<sup>20</sup>, p. 126) en raison de leur énergie de résonance élevée. En 1960, BRYCE et RUZICKA (<sup>61</sup>) suggèrent que les radicaux allyles peuvent réagir par métathèse ou par addition sur diverses oléfines (éthylène, propylène, butène-1), mais aucun paramètre cinétique n'est évalué.

En 1965 et 1967, TANIEWSKI étudie la décomposition thermique du méthyl-4 pentène-1 (<sup>13</sup>) et du méthyl-2 pentène-1 (<sup>14</sup>) : les produits primaires principaux seraient dans le premier cas le propène, l'isobutène et l'éthylène dans le second cas. De ses travaux (<sup>13</sup>) (<sup>14</sup>) (<sup>62</sup>), TANIEWSKI déduit les énergies d'activation des réactions suivantes :



$$E = 12 \text{ kcal/mole}$$

et



$$E = 30 \text{ kcal/mole}$$

Ces résultats nous paraissent très discutables. D'une part, il est surprenant de trouver une telle différence de réactivité entre le radical allyle et le radical méthylallyle. D'autre part, lors de l'étude

Notre évaluation de  $\lambda_4 = 10^{11,9} e^{-7500/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  paraît compatible avec les résultats du tableau précédent.

## E - Terminaisons des chaînes.

### 1 - Processus de terminaison.

Nous avons montré que dans nos conditions expérimentales, la vitesse initiale de formation des produits primaires principaux ne change pratiquement pas lorsque l'on passe d'un réacteur vide non traité ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) à un réacteur garni non traité ( $s/v = 14 \text{ cm}^{-1}$ ). Les réactions de terminaison intervenant alors sont donc essentiellement homogènes. Les processus a priori possibles consistent en la destruction deux à deux des porteurs de chaînes :  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\mu\cdot$ ,  $\mu'\cdot$ ,  $\mu''\cdot$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot^*$ .

Dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire et en supposant les chaînes longues, il est possible à l'aide du schéma cinétique proposé de calculer les concentrations relatives de ces radicaux. Les résultats obtenus pour  $T = 500^\circ\text{C}$  et  $(\mu\text{H})_0 = 10^{-6} \text{ mole.ml}^{-1}$  sont indiqués dans le tableau XVII\*\* :

Tableau XVII

|                                             | 1er cas : $k_3 = \lambda_3$ | 2ème cas : $\lambda_3 \ll k_3$ |
|---------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $(\beta\cdot)/(\mu\cdot)$                   | 0,12                        | 0,18                           |
| $(\mu')/(\mu\cdot)$                         | 3,3                         | 3,3                            |
| $(\mu'')/(\mu\cdot)$                        | 0,02                        | 0,0002                         |
| $(\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot)/(\mu\cdot)$ | 0,001                       | 0,002                          |

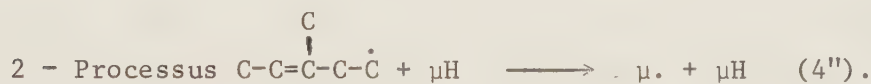
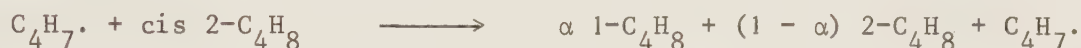
\* Ces radicaux  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot$  interviennent dans les processus (12), (-12), (14) (isomérisation du méthyl-3 pentène-2 cis en diméthyl-2,3 butène-1).

\*\* On admet  $k_3 \approx k_3' = 10^{11,6} e^{-7800/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (38) ;  $\lambda_{-4} \approx \lambda_{11}$  ;  $\lambda_4 \approx \lambda_{-11}$  ;  $\lambda_{-4} \ll \lambda_4$  ;  $\lambda_{-4} \ll k_4$  ;  $k_4 = k_{-4}$  ;  $k_{-12} \approx k_{14}$ .  
Les valeurs de  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $\lambda_4$  sont obtenues d'après les expressions VIII ;  
 $\frac{k_{12}}{k_{-12}} = 2 \cdot 10^4 \text{ ml.mole}^{-1}$  (annexe VI<sub>G</sub>).



ils proposent  $k = 10^{11,5} e^{-10\,000/RT} \text{ ml. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui traduit une réactivité appréciable du radical cyclohexène-2 yle sur le cyclohexadiène-1,3.

En définitive il y a peu de références permettant de discuter notre valeur expérimentale de  $k_4 \approx k_{-4} = 10^{12} e^{-13\,100/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le facteur de fréquence est compatible avec les facteurs de fréquence de réactions métathétiques (<sup>33</sup>, p. 100) ; l'énergie d'activation est pratiquement la même que celle déterminée au laboratoire (<sup>63</sup>) pour une réaction du même type :



Les paramètres cinétiques de ce processus peuvent être proches de ceux de la réaction de métathèse d'un radical  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  sur  $\mu\text{H}$  :



La littérature ne fournit pas l'expression de la constante de vitesse de cette dernière réaction, mais des évaluations faites pour d'autres réactions du type  $\text{OlH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot \longrightarrow \text{Ol.} + \text{C}_2\text{H}_6$  sont consignées dans le tableau XVI.

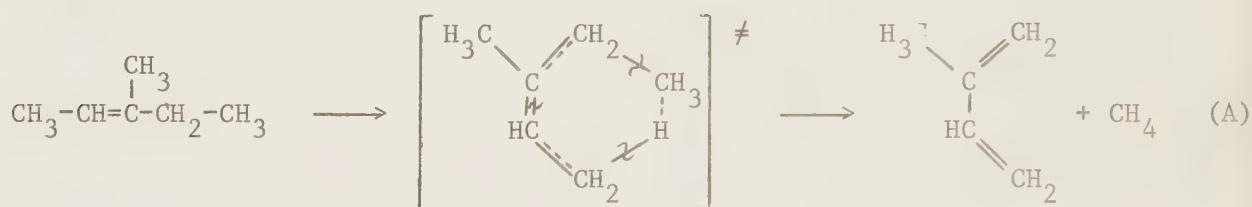
Tableau XVI

Paramètres cinétiques du processus de métathèse de  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  sur des oléfines

| Oléfines       | $\log A$<br>$\text{ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | E<br>(kcal/mole) | Références        |
|----------------|-------------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| Heptène-1      | $11,19 \pm 0,3$                                       | $8,3 \pm 0,5$    | ( <sup>64</sup> ) |
| Octène-1       | $11,19 \pm 0,3$                                       | $8,3 \pm 0,2$    | ( <sup>64</sup> ) |
|                | $10,6 \pm 0,3$                                        | $7,5 \pm 0,5$    | ( <sup>65</sup> ) |
| Octène-4 trans | $11,5 \pm 0,6$                                        | $8,7 \pm 1,0$    | ( <sup>64</sup> ) |

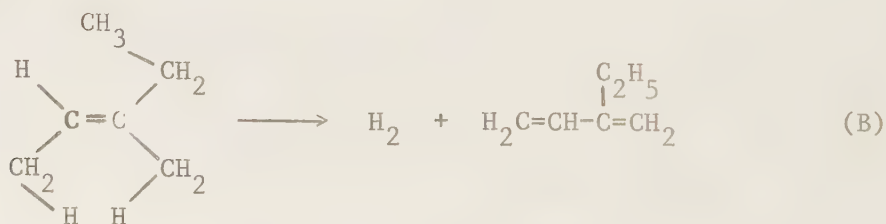
## II - SUR LA NATURE DU MECANISME.

Comme nous l'avons mentionné, de nombreux auteurs interprètent les réactions thermiques d'oléfines, notamment d'oléfines à six atomes de carbone, sur la base de mécanismes radicalaires <sup>(5)</sup> <sup>(12)</sup> <sup>(13)</sup> <sup>(14)</sup> <sup>(16)</sup>. Ainsi la décomposition thermique de pentènes <sup>(73)</sup> a été interprétée à l'aide d'un mécanisme radicalaire de type RICE-HERZFELD <sup>(20)</sup>, p. 101), mais les auteurs soulignent que la déshydrogénation de ces oléfines pourrait également relever d'un mécanisme moléculaire. En 1970, RUMYANTSEV et LAVROVSKII <sup>(74)</sup>, dans une étude critique des interprétations radicalaires de réactions thermiques d'oléfines  $\alpha$  ou  $\beta$ , concluent que si les produits non principaux de ces réactions sont vraisemblablement d'origine radicalaire, il n'en est pas de même des produits les plus abondants. Dans le cas du méthyl-3 pentène-2, ils proposent :



Nous pensons, quant à nous, qu'un tel mécanisme moléculaire ne peut pas être important dans le cas de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis. En effet :

1) Si les règles de WOODWARD et HOFFMANN <sup>(75)</sup> permettent bien d'interpréter la réaction moléculaire suivante, à partir du méthyl-3 pentène-2 cis :



par contre, l'isoprène et le méthane ne pourraient se former moléculairement qu'à partir du méthyl-3 pentène-2 trans selon :

Ces résultats montrent que, dans le cadre du schéma proposé, les processus de terminaison des chaînes impliquent essentiellement les radicaux  $\mu$ . et  $\mu'$ . Nous avons a priori négligé les terminaisons faisant intervenir les radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  et  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot$ , nous aurions également pu ne pas tenir compte des processus  $(\mu''\mu'')$ ,  $(\mu''\mu)$ ,  $(\mu''\mu')$  impliquant les radicaux  $\mu''$ .

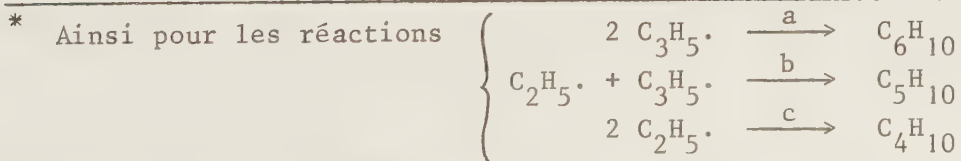
## 2 - Evaluation des constantes de terminaison.

La littérature ne fournit aucune donnée sur les constantes de vitesse des réactions de terminaison  $(\mu\mu)$ ,  $(\mu\mu')$ ,  $(\mu'\mu')$  impliquant les radicaux  $\mu$ . et  $\mu'$ . La similitude de ces radicaux entre eux nous permet d'écrire  $k_{\mu\mu} = k_{\mu'\mu'}$ . En première approximation, la valeur commune de ces constantes de vitesse sera celle de la constante de recombinaison des radicaux méthylallyle, qui est évaluée par SERES <sup>(53)</sup> et par BENSON <sup>(33)</sup>, p. 154) à  $10^{12} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Remarque : On a émis l'hypothèse que les recombinaisons de radicaux allyliques pourraient avoir une énergie d'activation non nulle <sup>(66)</sup> <sup>(67)</sup>. Actuellement, cette hypothèse est rejetée <sup>(30)</sup> <sup>(53)</sup>. Des déterminations de la constante de vitesse de recombinaison de radicaux allyles montrent que leur valeur varie peu en fonction de la température :

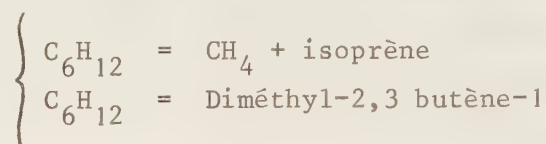
$$\begin{aligned} T = 298 \text{ K} & : k = 8,5 \cdot 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} & (68) \\ T = 913 \text{ K} & : k = 7,4 \cdot 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} & (69) \\ T = 1063 \text{ K} & : k = 5,0 \cdot 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} & (69) \end{aligned}$$

Pour évaluer  $k_{\mu\mu'}$ , nous avons admis la "règle de la moyenne géométrique" <sup>(32)</sup> :  $k_{\mu\mu'} = 2 \sqrt{k_{\mu\mu} k_{\mu'\mu'}}$ . Ce n'est qu'une approximation. Des auteurs observent des écarts plus ou moins importants à cette règle dans le cas de la recombinaison de radicaux alkyles et allyles <sup>(70)\*</sup> <sup>(71)</sup> <sup>(67)</sup> <sup>(72)</sup>.



JAMES et KAMBANIS <sup>(70)</sup> mesurent, entre 115 et 160°C :  $\phi = \frac{b}{\sqrt{ac}} = 6,8 \pm 0,9$ .

3) Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous exposerons les résultats relatifs à l'influence de divers corps sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis. Seul un mécanisme radicalaire en chaînes permet d'expliquer ces effets, notamment l'importante influence inhibitrice du butadiène-1,3 et de l'isoprène sur les stoechiométries :



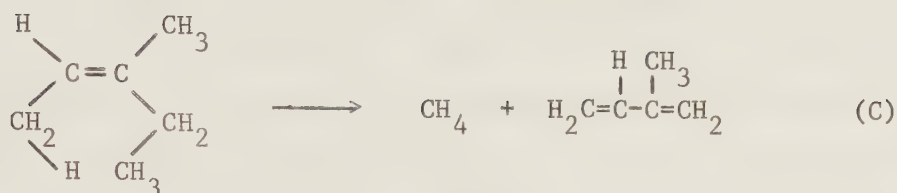
La stoechiométrie de déshydrogénation :

méthyl-3 pentène-2 cis = H<sub>2</sub> + éthyl-2 butadiène-1,3 pourrait être due pour une part non négligeable au processus moléculaire (B). Une telle élimination d'hydrogène a été proposée pour la réaction thermique du butène-2 cis (<sup>63</sup>) (<sup>77</sup>), du méthyl-2 butène-2 et du diméthyl-2,3 butène-2 (<sup>17</sup>). Cette hypothèse n'a pu être vérifiée car les quantités d'éthyl-2 butadiène-1,3 formées à partir de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis ou de son isomère trans sont trop faibles pour pouvoir être dosées avec précision. Par contre, on a pu mettre en évidence (cf. figure 32) qu'il se formait à l'instant initial davantage de méthyl-3 pentadiène-1,3 par pyrolyse de l'oléfine trans que par celle de l'oléfine cis. Ce résultat montre que la réaction moléculaire (D) n'est pas impossible.

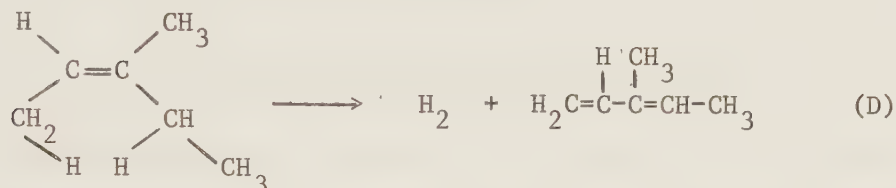
## CONCLUSION.

Les expressions des constantes de vitesse  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $\lambda_4$  et du rapport  $k_3/k_{12}$  déduites de nos résultats expérimentaux sont en assez bon accord avec les valeurs estimées d'après les données de la littérature. Nous pouvons admettre :

$$\begin{aligned} k_2 &= 10^{14,3} e^{-40\,100/RT} \text{ s}^{-1} \\ k_4 &= 10^{12,0} e^{-13\,100/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \lambda_4 &= 10^{11,9} e^{-7\,500/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_3/k_{12} &= 10^{0,2} \approx 1,6 \end{aligned}$$



et il en irait de même pour la réaction :



Or, nous avons étudié expérimentalement la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 trans à 480°C pour  $P_0 = 41,6$  torrs, dans un réacteur en Pyrex vide ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité. Si la réaction (C) était importante, les vitesses initiales de formation de méthane et d'isoprène observées devraient être supérieures à celles obtenues lors de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis. En fait, ce n'est pas ce que l'on constate : les vitesses initiales mesurées sont pratiquement les mêmes dans les deux cas\* (figures 30 et 31). Signalons enfin que des réactions d'élimination moléculaire de groupements alkyles en 1,4 ne paraissent pas avoir encore été observées (<sup>30</sup>) (<sup>76</sup>)\*\*.

2) Un mécanisme exclusivement moléculaire de formation de méthane et d'isoprène ne serait compatible ni avec les effets de parois observés dans un réacteur traité à l'oxyde de plomb, ni avec l'ordre de formation  $n_O = 1,2$  mesuré à 530°C.

---

\* Les différences observées au cours du temps pour la formation de méthane et d'isoprène à partir de méthyl-3 pentène-2 cis et de méthyl-3 pentène-2 trans peuvent être dues à la différence de nature des corps pyrolysés, mais aussi à leur inégal degré de pureté. Le méthyl-3 pentène-2 trans utilisé (provenance FLUKA, pureté  $\geq 99 \%$ ) était moins pur que l'isomère cis.

\*\* Alors que le cis diméthyl-3,6 cyclohexadiène-1,4 se décompose par élimination moléculaire d'hydrogène, l'isomère trans conduit (à plus haute température) à du méthane et du toluène formés par un mécanisme radicalaire.

*DEUXIEME PARTIE*

---

*INFLUENCE D'ADDITIFS*

*SUR LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS*

en prenant, par hypothèse :

$$k_1 = 10^{15,5} e^{-70\,500/RT} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\mu\mu} = 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Ces valeurs de constantes de vitesse permettent de simplifier le schéma réactionnel proposé au chapitre précédent : les seules terminaisons importantes sont celles faisant intervenir les radicaux  $\mu$ . et  $\mu'$ . stabilisés par résonance.

Nous avons discuté la possibilité de formation de méthane et d'isoprène selon un mécanisme moléculaire : nos résultats expérimentaux indiquent qu'un tel mécanisme ne peut pas être important devant la part radicalaire. Par contre, l'hypothèse de la formation moléculaire d'hydrogène et d'éthyl-2 butadiène-1,3 ne peut pas être tout à fait écartée.

On a montré dans la première partie de ce mémoire que la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur relève essentiellement d'un mécanisme radicalaire en chaînes.

Dans cette seconde partie, nous nous proposons d'examiner l'influence de divers additifs sur cette réaction : successivement,  $H_2S$ , le butadiène-1,3, l'isoprène et enfin l'oxygène.

L'influence d'un additif sur la réaction thermique d'une substance permet souvent de mieux comprendre le mécanisme impliqué dans la réaction thermique de cette substance pure. En particulier, l'existence d'un additif susceptible d'inhiber tout ou partie de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis constituerait une preuve indiscutable de la nature radicalaire en chaîne de la réaction.



## CHAPITRE I

### REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS EN PRESENCE DE FAIBLES QUANTITES D' $H_2S$

L'étude de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence de faibles quantités d'hydrogène sulfuré est intéressante à double titre :

- du point de vue pratique :  $H_2S$  est utilisé pour améliorer le rendement en isoprène lors du craquage d'oléfines, en particulier du méthyl-2 pentène-1, méthyl-2 pentène-2 et méthyl-3 pentène-2 (<sup>78</sup>) (<sup>10</sup>).
- du point de vue théorique : un schéma cinétique susceptible de rendre compte des effets d'accélération ou d'inhibition de corps hydrogénés sur la pyrolyse de certaines substances organiques a déjà été proposé par NICLAUSE, MARTIN, BARONNET et SCACCHI (<sup>79</sup>). Ce schéma interprète notamment l'effet accélérateur de  $H_2S$  sur la pyrolyse du néopentane (<sup>80</sup>) (<sup>81</sup>) ou du butane normal (<sup>82</sup>) et son effet inhibiteur sur la pyrolyse de l'éthane (<sup>83</sup>). Il paraît donc intéressant d'examiner le comportement de mélanges  $H_2S$ -oléfine à la lumière de ce schéma théorique.

Dans ce qui suit, nous exposerons d'abord les principaux résultats expérimentaux de notre étude, puis nous les comparerons aux conséquences du schéma cinétique proposé.

#### I - ETUDE EXPERIMENTALE.

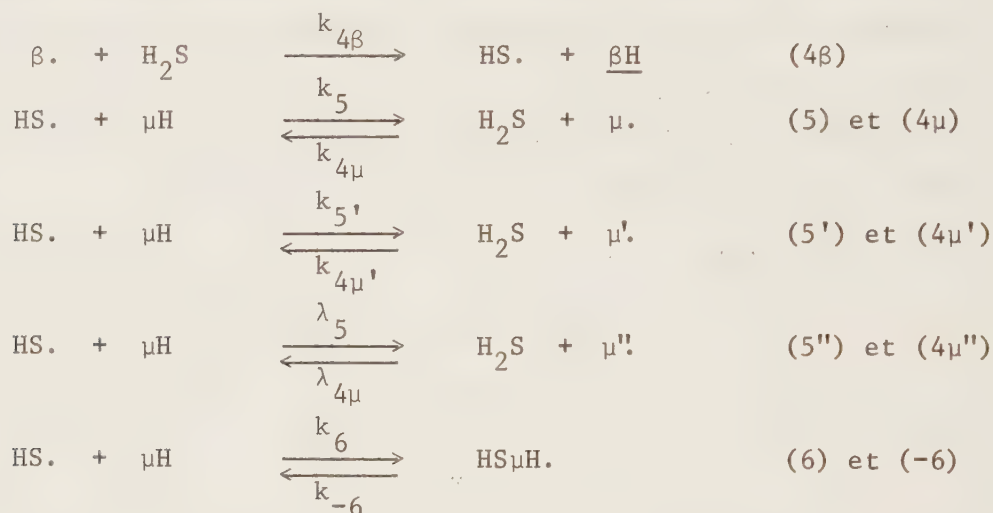
La réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence de  $H_2S$  a été étudiée à 472°C dans un réacteur en Pyrex vide de tout garnissage ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) et non traité. La pression initiale d'oléfine est maintenue constante et égale à 41,3 torrs. Le rapport des concentrations initiales  $(H_2S)_0 / (C_6H_{12})_0$  est voisin de 6 %. Les mélanges  $(H_2S, C_6H_{12})$  ont été réalisés à l'aide du montage décrit en annexe I<sub>B</sub>.



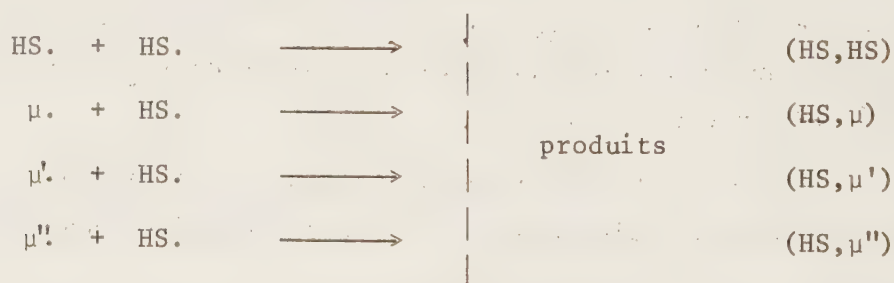
## II - INTERPRETATION.

### 1 - Schéma cinétique.

En s'inspirant du mécanisme " $\mu\text{H}, \text{YH}$ " proposé par NICLAUSE, MARTIN, BARONNET, SCACCHI (<sup>79</sup>) pour interpréter l'effet d'un corps hydrogéné YH sur la pyrolyse d'une substance organique  $\mu\text{H}$ , on peut écrire que la présence de  $\text{H}_2\text{S}$  introduit à l'instant initial de nouveaux processus de propagation de chaînes :

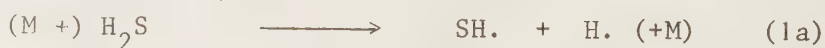


et de nouveaux processus de terminaison faisant intervenir les radicaux libres HS. :



Enfin on pourrait avoir de nouveaux amorçages :

- soit par décomposition thermique de  $\text{H}_2\text{S}$  :



- soit par réaction bimoléculaire de  $\text{H}_2\text{S}$  sur le méthyl-3 pentène-2 cis, selon :



Le dosage chromatographique des hydrocarbures permet de mettre en évidence les produits primaires de la pyrolyse du méthyl-3 pentène-2 cis, puisque la décomposition propre de  $H_2S$  ne donne évidemment naissance à aucun composé hydrocarboné. Qualitativement, on retrouve les produits obtenus lors de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis : les produits primaires principaux restent les mêmes (méthane, isoprène, diméthyl-2,3 butène-1), mais il se forme en outre d'importantes quantités de méthyl-3 pentène-2 trans\* (figure 33).

Les figures 34, 35, 36 représentent, en fonction du temps, la formation du méthane, de l'isoprène, du diméthyl-2,3 butène-1 et des di-oléfines en  $C_6$ . La vitesse de formation du méthane reste toujours pratiquement égale à celle d'apparition de l'isoprène. On met en évidence un effet accélérateur notable de  $H_2S$  sur la formation de méthane, d'isoprène et de méthyl-3 pentadiène-1,3, les vitesses initiales de ces trois produits étant accrues dans un rapport 1,8 environ. L'effet accélérateur est beaucoup moins marqué pour l'éthyl-2 butadiène-1,3. Par contre la vitesse de formation de diméthyl-2,3 butène-1 se trouve divisée par un facteur 2,5. Les autres produits dosés sont accélérés dans un rapport allant de 1 à 1,4.

En résumé, l'action de  $H_2S$  sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis est donc complexe. Elle se caractérise essentiellement par une accélération de la stoechiométrie (1), une inhibition de la réaction (2), et l'apparition de la stoechiométrie (11) d'isomérisation cis-trans de l'oléfine de départ qui devient la stoechiométrie prépondérante. Les importances relatives de ces stoechiométries sont indiquées dans le tableau XVIII.

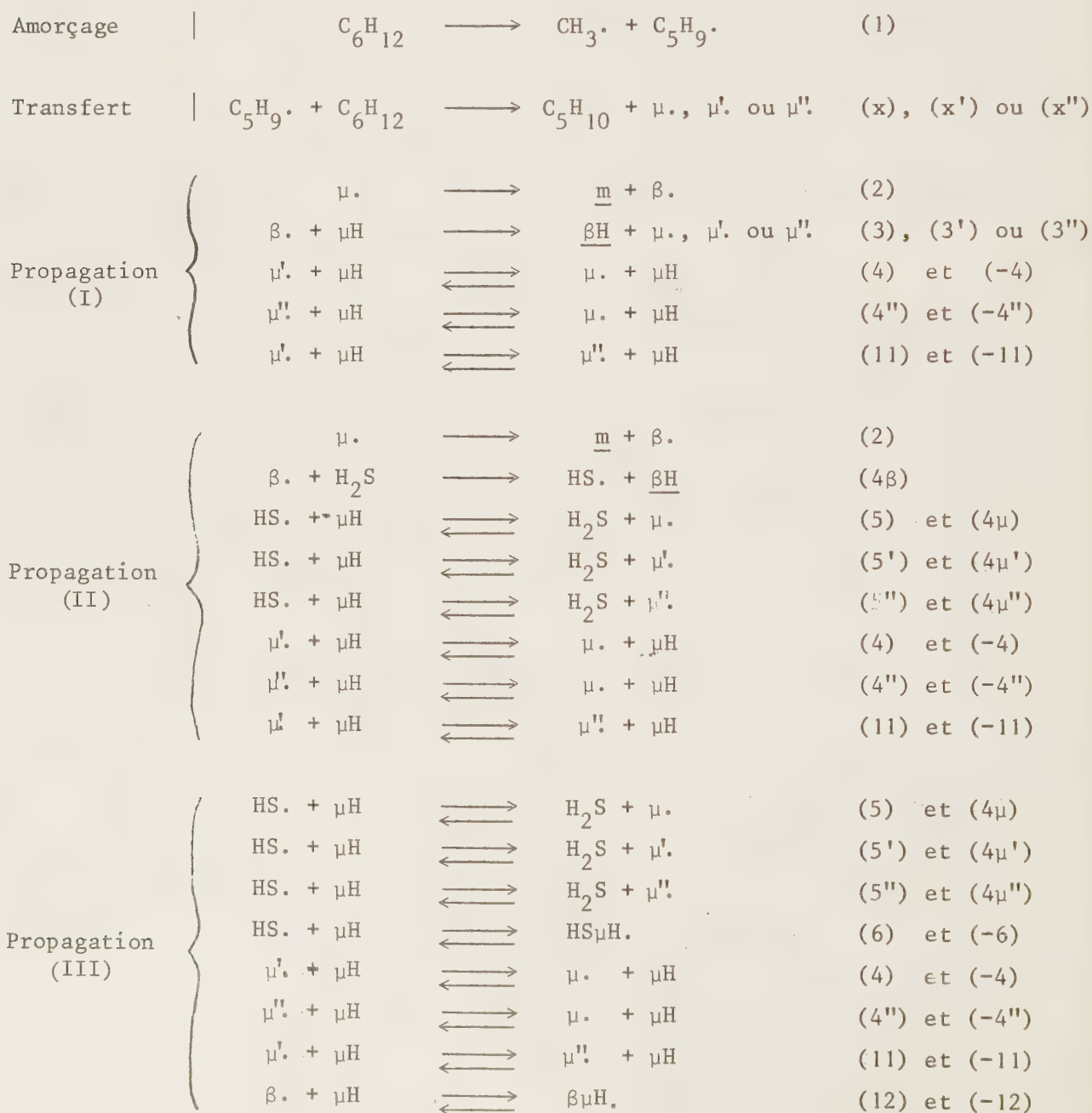
Tableau XVIII

| Stoechiométries |                                               | Importances relatives (%) à 472°C ;<br>$C_6H_{12}$<br>$P_o = 41,3$ torrs |                              |
|-----------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| n°              |                                               | en absence de $H_2S$                                                     | en présence de 6 % de $H_2S$ |
| (1)             | $C_6H_{12} = CH_4 + \text{isoprène}$          | 77,2                                                                     | 20,4                         |
| (2)             | $C_6H_{12} = \text{diméthyl-2,3 butène-1}$    | 10,8                                                                     | 0,7                          |
| (11)            | $C_6H_{12} = \text{méthyl-3 pentène-2 trans}$ | ε                                                                        | 77,0                         |
|                 | Autres stoechiométries                        | 12,0                                                                     | 1,9                          |

\* Quand on pyrolyse du méthyl-3 pentène-2 cis pur, l'isomère trans se forme vraisemblablement. Il n'est pas en quantités suffisantes pour pouvoir être dosé dans les conditions de nos analyses chromatographiques.

Il ressort de ce tableau que les seuls radicaux susceptibles de participer aux terminaisons de chaînes sont, comme dans le cas de la réaction thermique du produit pur,  $\mu'$  et  $\mu$ .

En résumé, la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis ( $C_6H_{12}$  ou  $\mu H$ ) en présence de  $H_2S$  et à l'instant initial peut être représentée par le schéma suivant :



Dans nos conditions expérimentales, le schéma précédent se simplifie :

a) La vitesse du processus (1a) est négligeable (<sup>83</sup>). On peut également négliger le nouvel amorçage (1a') devant le processus (1) : le rapport des vitesses de ces processus  $v_1/v_{1a'}$ , est en effet supérieur à  $10^5$  (cf. annexe VI<sub>H</sub>).

b) Dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire et en supposant les chaînes longues, on peut évaluer les concentrations relatives des radicaux présents dans le milieu. A cet effet, on admet ce qui suit :

- les processus (6) et (-6) sont négligés car l'équilibre est probablement très déplacé dans le sens (-6) vers 500°C. Par ailleurs, l'on ne détecte aucun thiol parmi les produits de réaction.

- l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} k_5 &\approx k_5' & k_{4\mu} &\approx k_{4\mu}' \\ \lambda_{4\mu} &\approx k_{4\beta} & (\text{par analogie avec } \lambda_4 \approx k_3) \\ \frac{k_{4\mu}}{k_4} &\approx \frac{k_{4\beta}}{k_3} \\ \lambda_5 &\ll k_5^* \end{aligned}$$

- les valeurs numériques des constantes de vitesse sont celles adoptées dans la première partie de ce mémoire. La littérature (<sup>84</sup>) fournit en outre l'expression :  $k_{4\beta} = 10^{12,1} e^{-3600/RT} \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et l'on déduit des données thermodynamiques une valeur de  $(k_{4\mu}/k_5)_{472^\circ\text{C}}$  égale à  $8.10^{-4}$  (cf. annexe VI<sub>I</sub>).

Pour  $(\mu\text{H})_0 = 10^{-6} \text{ mole.ml}^{-1}$ ,  $(\text{H}_2\text{S})_0/(\mu\text{H})_0 = 0,06$  les concentrations relatives, calculées à 472°C, sont résumées dans le tableau XIX.

Tableau XIX

|                                     | 1er cas : $k_3 = \lambda_3$ | 2ème cas : $\lambda_3 \ll k_3$ |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $(\beta.)/(\mu.)$                   | 0,026                       | 0,031                          |
| $(\mu'.)/(\mu.)$                    | 1,45                        | 1,45                           |
| $(\mu'')./(\mu.)$                   | 0,003                       | 0,000                          |
| $(\text{HS.})/(\mu.)$               | 0,00006                     | 0,00006                        |
| $(\text{C}_7\text{H}_{15}.)/(\mu.)$ | 0,0005                      | 0,0006                         |

\* La réaction (5) est exothermique d'environ 5 à 7 kcal.mole<sup>-1</sup> tandis que (5'') est endothermique de 5 à 8 kcal.mole<sup>-1</sup>.

$H_2S$  exerce une influence accélératrice dont l'importance dépend des valeurs relatives de  $k_2$  et de  $k_4 (\mu H)_0$  :

- A basse température, le processus (2) règle la vitesse des propagations (I) et (II) de la réaction ; l'influence accélératrice de  $H_2S$  sur la vitesse initiale de formation du méthane ou de l'isoprène est très faible, du moins pour les faibles valeurs du rapport  $(H_2S)_0 / (\mu H)_0$ . En effet pour  $k_2 \ll 4 k_4 (\mu H)_0$ , le rapport des vitesses est voisin de l'unité.

- A température élevée, le processus (4) réglant la vitesse des propagations (I), (II) et (III) de la réaction en l'absence de  $H_2S$ , ce corps exerce une influence accélératrice importante. En effet, pour  $k_2 \gg 4 k_4 (\mu H)_0$  le rapport :

$$\frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}} = \frac{(V_o^{isoprène})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{isoprène})_{\mu H}} = \frac{1 + \frac{k_{4\mu}}{2 k_4} \frac{(H_2S)_0}{(\mu H)_0}}{1 + \frac{2 k_{4\mu} (H_2S)_0}{k_2}}$$

est très supérieur à l'unité, la valeur de  $(H_2S)_0 / (\mu H)_0$  étant fixée.

- Dans le cas intermédiaire, où  $k_2$  est de l'ordre de grandeur de  $4 k_4 (\mu H)_0$ , on observe également un effet accélérateur de  $H_2S$ .

#### b) Formation du diméthyl-2,3 butène-1 (D.M.B.).

Toujours d'après le mécanisme proposé, on calcule :

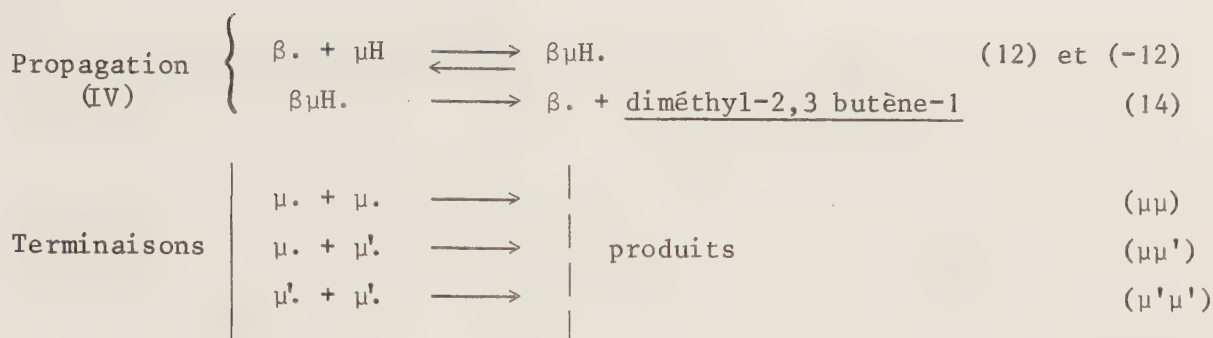
$$\frac{(V_o^{DMB})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{DMB})_{\mu H}} = \frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_{4\beta}}{2 k_3} \frac{(H_2S)_0}{(\mu H)_0}} \quad (XI)$$

Reprenons les cas limites précédemment envisagés :

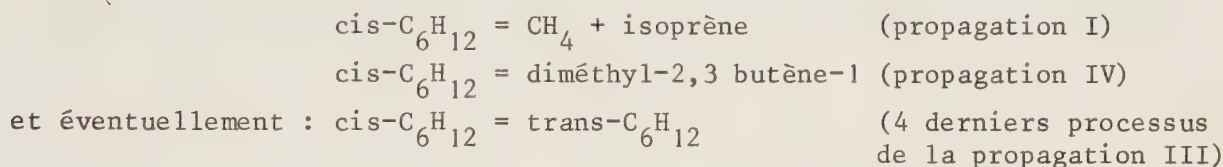
-  $k_2 \ll 4 k_4 (\mu H)_0$ , à basse température.  $H_2S$  exerce une influence inhibitrice notable sur la formation du DMB car  $k_{4\beta}$  est nettement supérieur à  $k_3$ .

-  $k_2 \gg 4 k_4 (\mu H)_0$ , à haute température. Si l'on admet, comme on l'a déjà fait, que  $k_{4\beta} / k_3 \approx k_{4\mu} / k_4$ , l'expression (XI) s'écrit :

$$\frac{(V_o^{DMB})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{DMB})_{\mu H}} \approx \frac{1}{1 + \frac{2 k_{4\mu}}{k_2} (H_2S)_0}$$



En absence de  $H_2S$ , les radicaux libres  $\beta.$ ,  $\mu.$ ,  $\mu'$  et  $\mu''$  ne peuvent propager que la décomposition et l'isomérisation en chaînes de  $\mu H$  selon les stoechiométries :



En présence de  $H_2S$ , il se propage également un autre type de décomposition (propagation II) et d'isomérisation (4 premiers processus de la propagation III) en chaînes impliquant de nouveaux radicaux libres HS. mais conduisant aux mêmes stoechiométries que précédemment. Il se propage alors simultanément dans le milieu deux types de décomposition en chaîne de  $\mu H$  (I et II), deux types d'isomérisation en chaîne de  $\mu H$  l'un impliquant les radicaux  $\mu.$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\beta.$  et  $\beta\mu H.$  l'autre les radicaux HS. (III), et enfin l'isomérisation IV. L'ensemble de ces propagations se trouve représenté schématiquement sur la figure 37.

## 2 - Conséquences cinétiques du schéma précédent.

En s'aidant des hypothèses du paragraphe précédent on calcule le rapport  $(V_o^i)_{\mu H, H_2S} / (V_o^i)_{\mu H}$  des vitesses initiales de formation du produit i en présence ou en absence de  $H_2S$ .

### a) Formation du méthane et de l'isoprène.

Pour de faibles valeurs de  $(H_2S)_o / (\mu H)_o$  :

$$\frac{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu H}} = \frac{(V_o^{\text{isoprène}})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{\text{isoprène}})_{\mu H}} = \frac{1 + \frac{k_{4\mu}}{2 k_4} \frac{(H_2S)_o}{(\mu H)_o}}{1 + \frac{2 k_{4\mu}}{4 k_4} \frac{(H_2S)_o}{(\mu H)_o} + k_2} \quad (X)$$

On explique également que  $H_2S$  exerce une influence inhibitrice assez marquée sur la formation du diméthyl-2,3 butène-1. La formule (XI) rend compte de l'inhibition observée en prenant  $k_{4\beta}/k_3 \approx 90$ . L'ordre de grandeur paraît raisonnable (et compatible avec l'évaluation précédente de  $k_{4\mu}/k_4$ ) compte tenu des erreurs expérimentales (nous ne disposons que d'une seule valeur expérimentale), des approximations faites, mais aussi et surtout de l'imprécision des valeurs de  $k_{4\beta}$  et de  $k_3$  extraites des tables.

Remarque : Les dioléfines en  $C_6$  sont formées par décomposition des radicaux  $\mu$ .,  $\mu'$  et  $\mu''$  ; leurs vitesses initiales doivent donc être modifiées dans le même rapport que celle du méthane ou de l'isoprène. C'est ce que l'on observe pour le méthyl-3 pentadiène-1,3 dont l'origine radicalaire ne peut faire de doute. Par contre l'hypothèse d'une participation moléculaire dans la formation de l'éthyl-2 butadiène-1,3 (cf. chapitre III de la 1ère partie) expliquerait que la production de ce composé soit relativement peu accélérée. Notons cependant que nos mesures ne sont pas suffisamment précises pour conclure avec certitude sur ce point.

#### CONCLUSION.

L'hydrogène sulfuré exerce vers  $472^\circ C$  une influence complexe sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis :

- il accélère considérablement l'isomérisation cis-trans de l'oléfine ;
- il augmente nettement les vitesses initiales de formation du méthane et de l'isoprène ;
- il diminue la vitesse initiale de formation du diméthyl-2,3 butène-1.

Cette influence peut s'expliquer en adjoignant au schéma proposé pour la réaction thermique du produit pur une nouvelle chaîne de décomposition dérivée de celle déjà adoptée par NICLAUSE, MARTIN, BARONNET, SCACCHI (<sup>79</sup>) pour expliquer l'influence de corps hydrogénés sur la pyrolyse de substances organiques.

L'ensemble de ces faits expérimentaux contribue à renforcer les conclusions de la première partie relatives au mécanisme radicalaire en chaînes de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur.

$H_2S$  exerce encore une influence inhibitrice, mais beaucoup moins marquée que dans le cas précédent car  $k_2$  est certainement assez grand devant  $2 k_{4\mu} (H_2S)_o$ .

- Dans le cas intermédiaire où  $k_2 \approx 4 k_4 (\mu H)_o$  on observe également une influence inhibitrice de  $H_2S$ .

### c) Formation du méthyl-3 pentène-2 trans.

Si les équilibres (5) ( $4\mu$ ), (5') ( $4\mu'$ ), (5'') ( $4\mu''$ ) et surtout (6) (-6)\* sont plus rapidement établis que les équilibres (4) (-4), (4'') (-4''), (11) (-11) et (12) (-12), on conçoit que  $H_2S$  accélère l'isomérisation cis-trans de l'oléfine de départ\*\*.

### 3 - Comparaison avec l'expérience.

L'étude de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur rapportée dans la première partie de ce mémoire a montré que, vers  $472^\circ C$ , l'on se trouve dans le cas intermédiaire où  $4 k_4 (\mu H)_o$  est de l'ordre de grandeur de  $k_2$ .

On comprend donc que  $H_2S$  exerce une influence accélératrice modérée sur les formations de  $CH_4$  et d'isoprène. En l'absence de données expérimentales plus complètes, on peut seulement dire que la

valeur mesurée du rapport 
$$\frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, H_2S}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}}$$
 est compatible avec la

formule (X) en admettant que la constante de vitesse  $k_{4\mu}$  est 100 à 200 fois plus forte que  $k_4$ . Il n'existe aucune donnée de la littérature sur ces constantes mais une telle évaluation paraît raisonnable. Elle est bien, comme on l'a admis, du même ordre de grandeur que  $k_{4\beta}/k_3$  que l'on évalue d'après les données de la littérature (<sup>38</sup>) (84), à 45, vers  $472^\circ C$ .

---

\* Des auteurs (<sup>85</sup>) indiquent la possibilité d'isomérisation cis-trans rapide d'oléfines par des processus du type (6) (-6).

\*\* Les équilibres du type (5) ( $4\mu$ ) peuvent également conduire à la formation d'autres isomères de l'oléfine de départ. Ces isomères n'ont pas été recherchés.

## CHAPITRE II

### INFLUENCE DU BUTADIENE-1,3 ET DE L'ISOPRENE SUR LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS

L'influence du butadiène-1,3 ou de l'isoprène\* sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis a été étudiée dans un réacteur en Pyrex non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité, à  $472^\circ\text{C}$ , pour une pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis de 41,3 torrs.

#### I - INFLUENCE DU BUTADIENE-1,3.

##### A - Résultats expérimentaux.

Qualitativement, les produits dosés sont les mêmes que ceux obtenus lors de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur\*\* : les produits les plus abondants restent le méthane, l'isoprène et le diméthyl-2,3 butène-1. Les hydrocarbures et l'hydrogène ne sont plus nécessairement caractéristiques de la réaction thermique du méthyl-pentène, le butadiène-1,3 se décomposant lui-même thermiquement (<sup>86</sup>). Nous avons sommairement étudié la nature des produits légers issus de la réaction thermique de cette oléfine, à  $472^\circ\text{C}$ , et avons constaté qu'il se formait notamment du méthane (figure 38).

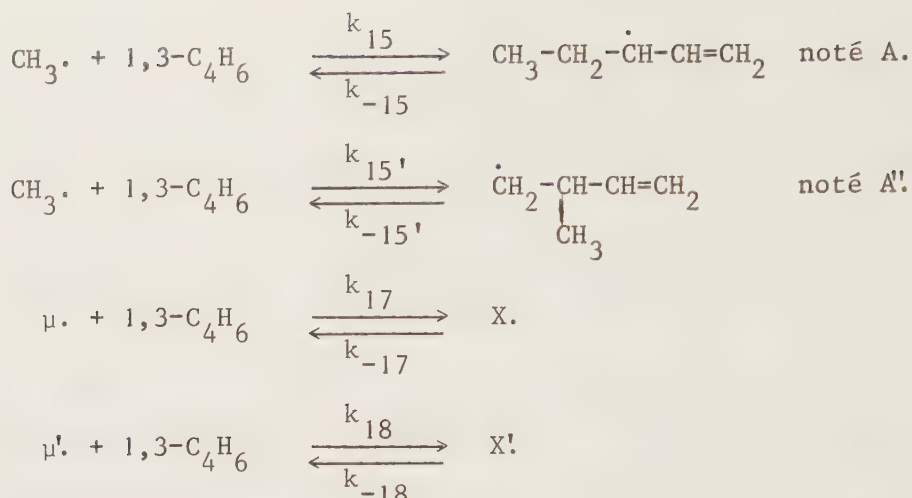
Sur la figure 39, nous avons représenté les résultats analytiques relatifs aux produits principaux, lors de la réaction thermique de 41,3 torrs de méthyl pentène en présence de 6,8 torrs de

---

\* L'isoprène utilisé provient de "Fluka" (qualité purum) et le butadiène-1,3 de "Matheson". Dans ce dernier produit, la présence de butène-1 à l'état de traces (environ 0,4 % molaire) a été décelée. Nous nous sommes assurés que la présence éventuelle de faibles quantités de butène-1 (ou d'isobutène) est sans influence cinétique sur la décomposition du méthyl-3 pentène-2 cis.

\*\* Les oléfines à 5 atomes de carbone -en particulier le méthyl-2 butène-1- sont chromatographiquement mal séparées du butadiène-1,3 alors présent en assez grandes quantités.

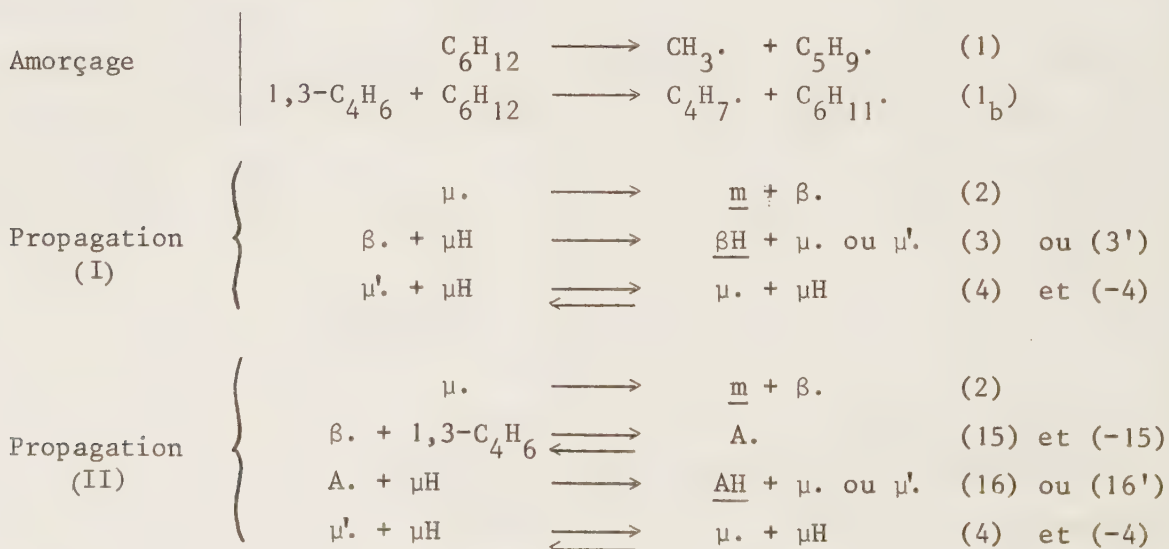




- Les valeurs de  $K_{17} = k_{17}/k_{-17}$  et de  $K_{18} = k_{18}/k_{-18}$  évaluées à l'aide de données thermodynamiques (cf. annexe VI<sub>J</sub>) sont trop faibles pour expliquer l'inhibition.

- Le radical A. est stabilisé par résonance tandis que A' ne l'est pas. La concentration de ce dernier radical dans le milieu réactionnel ne peut donc pas être très élevée tandis que celle de A. doit être appréciable. On peut donc en première approximation négliger les radicaux A'.

En ne tenant pas compte non plus du radical  $\mu''^*$ , on peut proposer le schéma cinétique suivant, à l'instant initial<sup>\*\*</sup>:



\* Ce radical  $\mu''$  est en faible concentration dans le milieu. Qu'il soit ou non considéré dans le schéma, les conséquences cinétiques demeurent pratiquement inchangées.

\*\* Pour simplifier le schéma, nous n'avons pas écrit les processus de transfert des radicaux  $\text{C}_5\text{H}_9\cdot$  et  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot$ .

butadiène-1,3  $\left( x = \frac{(1,3-C_4H_6)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,165 \right)$ . Nous avons représenté sur

la même figure la formation de ces produits lors de la réaction thermique d'une même pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis, dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'additif.

Par rapport aux résultats obtenus avec l'oléfine pure, on remarque une nette décroissance à l'instant initial des quantités de méthane, d'isoprène et de diméthyl-2,3 butène-1 formées : le butadiène-1,3 inhibe la formation des produits principaux de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis. Sur la figure 40 on a porté le pourcentage de ces trois produits principaux par rapport à l'ensemble des produits de réaction dosés. A l'instant initial on observe un excès d'isoprène sur le méthane d'environ 4 %, tandis que lors de la réaction thermique de l'oléfine pure le méthane était en général en léger excès sur l'isoprène.

Les variations du rapport des vitesses initiales de formation des corps en présence et en absence de butadiène-1,3 en fonction de  $x = \frac{(1,3-C_4H_6)_0}{(C_6H_{12})_0}$  sont indiquées sur la figure 41 pour le méthane et l'isoprène et sur la figure 42 pour le diméthyl-2,3 butène-1.

Du fait de la réaction thermique propre du butadiène-1,3 en présence de méthyl-3 pentène-2 cis, les vitesses initiales déduites des dosages bruts des produits de réaction du mélange représentent, en particulier pour le méthane, une majoration des vitesses initiales de réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence de butadiène-1,3 ; cette majoration est d'autant plus importante que la teneur du mélange initial en dioléfine est plus forte.

## B - Interprétation.

### 1 - Schéma cinétique.

Le butadiène-1,3 n'ayant pas d'hydrogène mobile, l'influence inhibitrice observée ne peut s'expliquer par un schéma du type " $\mu H, YH$ ". Seuls des processus d'addition des radicaux  $CH_3\cdot$ ,  $\mu\cdot$  et  $\mu'\cdot$  sur le butadiène peuvent éventuellement rendre compte de l'inhibition observée. Ecrivons ces processus :

$v_{1b} \ll v_1$ ,  $k_{16} = k_{16}'$  et  $k_{A\mu} = 2 \sqrt{k_{AA} k_{\mu\mu}}$ , le schéma cinétique proposé conduit à l'expression (XII) du rapport des vitesses initiales de formation d'isoprène en présence et en absence de butadiène-1,3 :

$$\frac{(v_o^{\text{isoprène}})_{\mu H, 1, 3-C_4H_6}}{(v_o^{\text{isoprène}})_{\mu H}} = \frac{1 + \frac{b}{a} (1, 3-C_4H_6)_o}{1 + \left[ \frac{b}{a} + \frac{c}{a} \right] (1, 3-C_4H_6)_o} \quad (XII)$$

où :  $(1, 3-C_4H_6)_o$  représente la concentration initiale de butadiène-1,3

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 2 k_3 \frac{k_{-15}}{k_{15}} + 4 \frac{k_3 k_{16}}{k_{15}} (\mu H)_o \\ b = 2 k_{16} \\ c = \frac{2 k_4 \sqrt{\frac{k_{AA}}{k_{\mu\mu}}}}{1 + \frac{4 k_4}{k_2} (\mu H)_o} \end{array} \right.$$

Cette expression indique :  $\frac{(v_o^{\text{isoprène}})_{\mu H, 1, 3-C_4H_6}}{(v_o^{\text{isoprène}})_{\mu H}} < 1$

#### Remarques.

1) En prenant les valeurs des constantes  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  à 472°C adoptées lors de l'étude du produit pur, et en admettant :

$k_{15} = 10^{12,4} e^{-4500/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (57) soit  $1,26 \cdot 10^{11} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 472°C

et :  $k_{15}/k_{-15} = 6,3 \cdot 10^7 \text{ ml.mole}^{-1}$  (calculé à l'aide de données thermodynamiques, cf. Annexe VI<sub>K</sub>)

$$\sqrt{\frac{k_{AA}}{k_{\mu\mu}}} = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{12}}{10^{12}}} \approx 2,72^*$$

la formule (XII) permet de représenter graphiquement pour des concentrations initiales de diène pas trop élevées, les variations théoriques du rapport des vitesses initiales d'isoprène en fonction de

$x = (1, 3-C_4H_6)_o / (C_6H_{12})_o$ , à condition de fixer une valeur de la constante  $k_{16}$ .

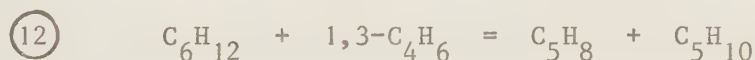
\* A. est un radical non ramifié ; la valeur de la constante  $k_{AA}$  sera vraisemblablement proche de celle de la constante de terminaison relative aux radicaux allyles, évaluée à  $7,4 \cdot 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 913 K par BENSON et al. (69). Les radicaux  $\mu$ . et  $\mu'$ . étant ramifiés,  $k_{\mu\mu}$  pourra avoir une valeur voisine de celle de la constante de terminaison de radicaux méthyl allyle, soit environ  $10^{12} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (33, p. 154).

|              |                 |                   |          |              |
|--------------|-----------------|-------------------|----------|--------------|
| Terminaisons | $\mu. + \mu.$   | $\longrightarrow$ | produits | $(\mu\mu)$   |
|              | $\mu. + \mu'.$  | $\longrightarrow$ |          | $(\mu\mu')$  |
|              | $\mu'. + \mu'.$ | $\longrightarrow$ |          | $(\mu'\mu')$ |
|              | $A. + \mu.$     | $\longrightarrow$ |          | $(A\mu)$     |
|              | $A. + \mu'.$    | $\longrightarrow$ |          | $(A\mu')$    |
|              | $A. + A.$       | $\longrightarrow$ |          | $(AA)$       |

Ce schéma qui ne tient compte ni de la décomposition thermique du butadiène-1,3, ni du radical A' est d'autant mieux adapté à nos conditions expérimentales que la concentration initiale de dioléfine est plus faible. En pratique pour des valeurs faibles de cette concentration initiale on pourra négliger le processus d'amorçage (1b).

## 2 - Conséquences.

- Ce mécanisme implique qu'en présence de butadiène-1,3, il se propage un autre type (II) de coréaction en chaînes du méthyl-3 pentène-2 cis, conduisant à la consommation de butadiène-1,3 selon la stoechiométrie :



Cette stoechiométrie supplémentaire laisse prévoir la formation d'un excès d'isoprène sur le méthane : c'est ce qui est observé pour de faibles concentrations initiales de diène (cf. figure 40). Pour des concentrations initiales plus fortes, la réaction thermique du butadiène -qui conduit notamment à du méthane- peut expliquer la disparition de l'excès d'isoprène sur le méthane. Rappelons enfin que le dosage de pentènes en présence de fortes quantités de butadiène est difficile.

- Ce mécanisme peut aussi expliquer l'effet inhibiteur observé. Le radical A. est stabilisé par résonance. Sa réactivité est donc faible. Il tend à s'accumuler dans le milieu réactionnel et intervient de façon notable dans les processus de terminaison des chaînes. L'apparition de terminaisons nouvelles, à vitesse d'amorçage constante, conduit à une diminution des concentrations stationnaires des radicaux porteurs de chaînes, en particulier du radical  $\mu.$  .

Dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire, en supposant les chaînes longues, et en admettant -outre les hypothèses déjà formulées sur les constantes de vitesse intervenant dans l'étude du corps pur- que

lui-même thermiquement. La figure 43 indique la formation au cours du temps de produits légers lors de la pyrolyse de 43,6 torrs d'isoprène pur, à 472°C, dans un réacteur en Pyrex non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité ; on remarque en particulier qu'il se forme du méthane. La figure 44 représente la formation brute de méthane, isoprène, diméthyl-2,3 butène-1 lors de la coréaction de 41,3 torrs de méthyl-3 pentène-2 cis et de 5,2 torrs d'isoprène  $\left[ x = \frac{(C_5H_8)_o}{(C_6H_{12})_o} \approx 0,13 \right]$  ; sur la même figure, on a représenté la formation de ces produits lors de la réaction thermique de 41,3 torrs d'oléfine pure, à la même température (472°C).

Les variations du rapport des vitesses initiales de formation du méthane et du diméthyl-2,3 butène-1 en présence et en absence d'isoprène en fonction de  $x = \frac{(C_5H_8)_o}{(C_6H_{12})_o}$  ont été portées sur la figure 45. Sur cette

figure, on a représenté en pointillés, les variations de  $\frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}}$

où  $(V_o^{CH_4})_{\mu H, C_5H_8}$  représente la vitesse initiale de formation brute du méthane, diminuée de la vitesse initiale du méthane formé par réaction, à 472°C, de la même quantité d'isoprène que celle contenue dans le mélange considéré. La courbe en pointillés peut encore représenter une

majoration du rapport des vitesses initiales  $\frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}}$ , si la

présence de méthyl-3 pentène-2 cis accélère la formation du méthane provenant de la réaction thermique de l'isoprène.

## B - Interprétation.

### 1 - Schéma cinétique.\*

Pour interpréter l'influence de l'isoprène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis, on peut adjoindre au schéma cinétique proposé lors de l'étude du produit pur :

---

\* Comme nous l'avons fait dans l'interprétation de l'influence du butadiène-1,3, et pour la même raison, nous ne tiendrons pas compte du radical  $\mu'$ .

L'arc de courbe tracé sur la figure 41 est obtenu en admettant que  $k_{16} \approx 2.10^7 \text{ ml.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques paraît satisfaisant. En l'absence de toute autre donnée, cette valeur de  $k_{16}$  semble compatible avec celle de  $k_4$  évaluée dans la première partie.

2) Un calcul analogue à celui effectué précédemment conduit à :

$$\frac{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu\text{H}}} = \frac{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}}} \quad (\text{XIII})$$

$$\frac{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}}} = \frac{1}{1 + \left[ \frac{b}{a} + \frac{c}{a} \right] (1, 3-\text{C}_4\text{H}_6)_o} \quad (\text{XIII}')$$

- L'égalité (XIII) n'est pas confirmée par l'expérience.

On trouve (figures 41 et 42) :

$$\frac{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu\text{H}}} > \frac{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}}}$$

L'écart peut provenir d'une formation excédentaire de méthane selon des stoechiométries autres que la stoechiométrie (1). (Décomposition thermique propre du butadiène-1,3 par exemple).

- La formule (XIII') laisse prévoir que :

$$\frac{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}}} < \frac{(V_o^{\text{isoprène}})_{\mu\text{H}, 1, 3-\text{C}_4\text{H}_6}}{(V_o^{\text{isoprène}})_{\mu\text{H}}}$$

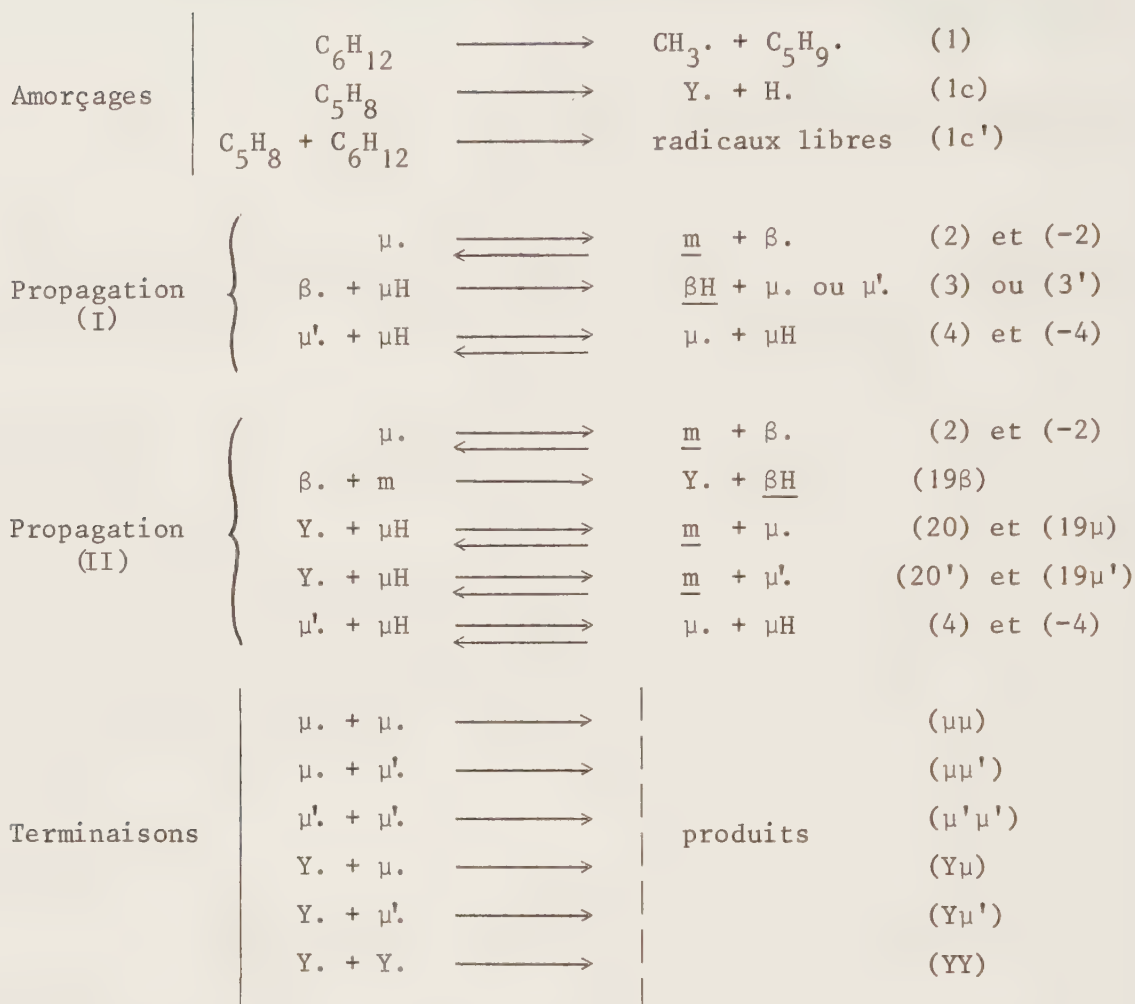
L'expérience confirme qualitativement cette inégalité (figures 41 et 42).

## II - INFLUENCE DE L'ISOPRENE.

### A - Résultats expérimentaux.

Dans nos conditions expérimentales, les produits de réaction des mélanges d'isoprène et de méthyl-3 pentène-2 cis, sont les mêmes que ceux de l'oléfine pure dans les mêmes conditions de température et de pression initiale. Mais, comme dans le cas de mélanges contenant du butadiène-1,3, les hydrocarbures et l'hydrogène ne sont plus caractéristiques de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis, l'isoprène réagissant

En résumé, nous proposons le schéma simplifié suivant :



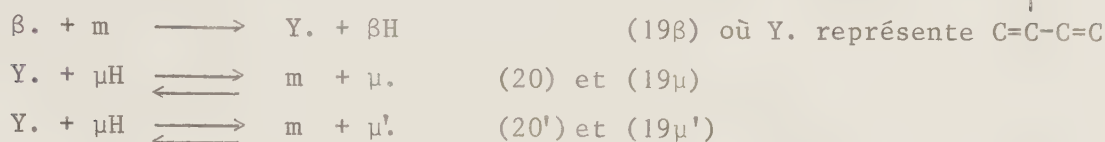
## 2 - Conséquences.

- Si la concentration initiale en isoprène est faible  $\left( \frac{(\text{C}_5\text{H}_8)_0}{(\text{C}_6\text{H}_{12})_0} \leq 0,15 \right)$   
le schéma cinétique conduit à l'expression :\*

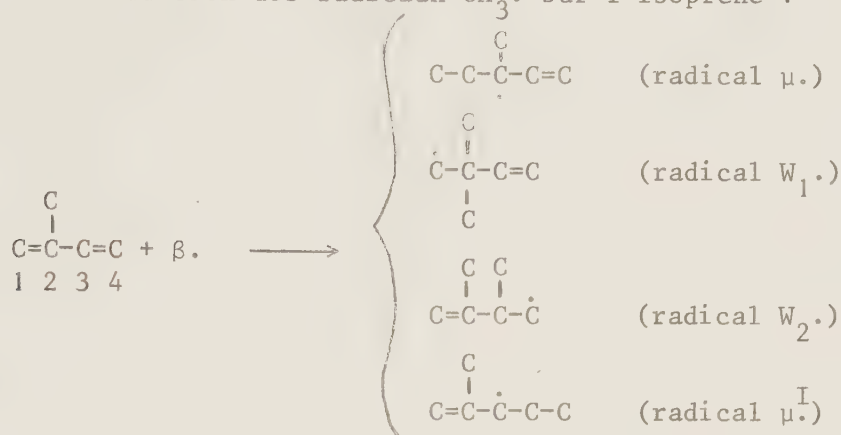
$$\frac{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}, \text{C}_5\text{H}_8}}{(V_o^{\text{DMB}})_{\mu\text{H}}} \approx \frac{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu\text{H}, \text{C}_5\text{H}_8}}{(V_o^{\text{CH}_4})_{\mu\text{H}}} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_4}{k_2} \frac{k_{-2}}{k_2} \left( \frac{(\text{C}_5\text{H}_8)_0}{1 + \frac{4 k_4 (\mu\text{H})_0}{k_2}} \right)} \quad (\text{XIV})$$

\* On a supposé :  $k_{20} = k_{20'}$  et  $k_{19\mu} = k_{19\mu'}$  ;  $k_{19\beta}$  et  $k_{20}$  respectivement voisins de  $k_3$  et  $k_4$ . En outre on a admis l'hypothèse des chaînes longues et l'approximation de l'état quasi-stationnaire.  $k_2/k_{-2}$  et  $k_{20}/k_{19\mu}$  sont évalués à l'aide de données thermodynamiques (Annexe VI<sub>F et L</sub>).

- des processus de propagation analogues à ceux utilisés dans le schéma ( $\mu\text{H}, \text{YH}$ ), car l'isoprène possède des hydrogènes mobiles :



- les processus d'addition des radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  sur l'isoprène :



suivis de :

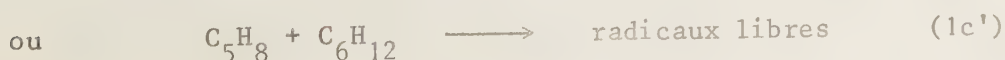
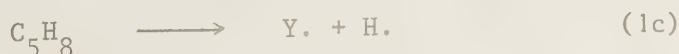


Les radicaux  $W_1\cdot$  et  $W_2\cdot$  non stabilisés par résonance seront en concentration assez faible dans le milieu réactionnel : en première approximation on pourra les négliger dans le schéma cinétique. Nous ferons de même pour le radical  $\mu^{\text{I}}$  qui -bien que stabilisé par résonance- sera moins abondant que le radical  $\mu.$ , l'addition sur le site 1 de l'isoprène étant plus facile que celle sur le site 4 (<sup>57</sup>).

Le radical Y. étant stabilisé par résonance, il tend à s'accumuler dans le milieu réactionnel et introduit de nouveaux processus de terminaison :



Enfin on pourra avoir -pour des concentrations initiales d'isoprène assez fortes- de nouveaux processus d'amorçage du type :



\* éventuellement, une seconde influence accélératrice si la présence de l'isoprène accroît sensiblement la vitesse d'amorçage des chaînes.

Ceci peut expliquer l'allure des courbes expérimentales représentées sur la figure 45 pour  $\frac{(C_5H_8)_o}{(C_6H_{12})_o} > 0,15$ .

Remarque. 
$$\frac{(V_o^{DMB})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{DMB})_{\mu H}} = \frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}} \times \frac{1}{1 + \frac{k_{19\beta}}{2k_3} \frac{(C_5H_8)_o}{(C_6H_{12})_o}}$$

Si  $\frac{(C_5H_8)_o}{(C_6H_{12})_o}$  n'est plus suffisamment petit devant 1,

$$\frac{(V_o^{DMB})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{DMB})_{\mu H}} \text{ sera inférieur à } \frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}} .$$
 C'est bien ce que

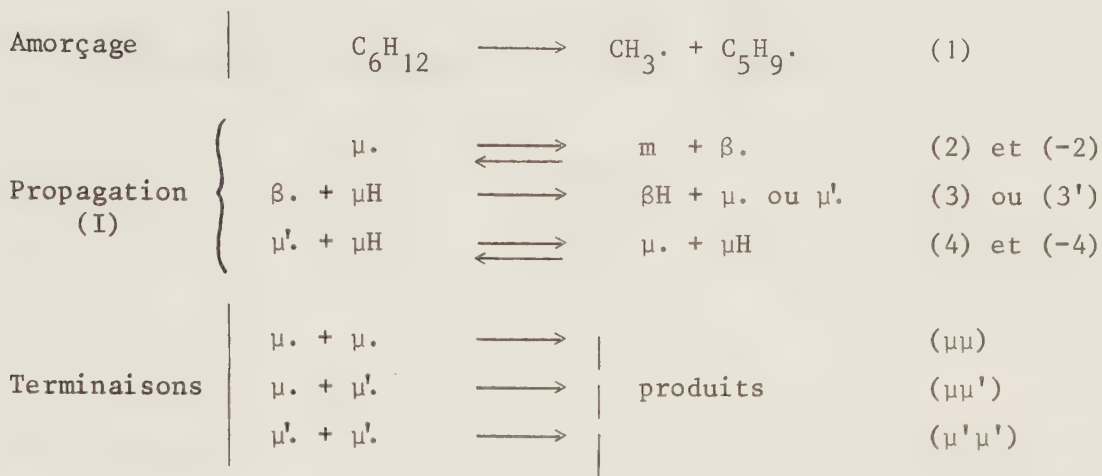
l'on observe sur les courbes expérimentales de la figure 45.

## CONCLUSION.

L'inhibition d'une réaction constitue généralement un test permettant d'établir la présence de radicaux libres <sup>(87)</sup> <sup>(40, p. 33)</sup>. L'action du butadiène-1,3 et de l'isoprène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis est donc importante, car elle confirme l'hypothèse selon laquelle cette réaction thermique relève essentiellement d'un mécanisme radicalaire en chaînes.

Nous proposons une interprétation de l'effet inhibiteur observé en faisant essentiellement intervenir des processus d'addition de radicaux méthyle sur les doubles liaisons : cette hypothèse est raisonnable car, contrairement au cas de l'inhibition de la décomposition thermique d'alcane par des alcènes -où il a été montré que les processus d'addition pouvaient difficilement rendre compte d'un effet inhibiteur important <sup>(80)</sup> <sup>(82)</sup> <sup>(88)</sup> - certains des radicaux ainsi formés sont stabilisés par résonance donc peu réactifs, et ils s'accumulent dans le milieu pour donner de nouvelles terminaisons de chaînes.

L'inhibition est due uniquement au processus d'addition (-2) :  
on peut en effet retrouver l'égalité (XIV) en ne considérant que le schéma partiel :



En donnant à  $k_2, k_3, k_4$  les valeurs à 472°C proposées lors de l'étude de la réaction thermique de l'oléfine pure, avec  $k_{-2}/k_2 = 8,7 \cdot 10^7 \text{ ml.mole}^{-1}$  (valeur compatible avec les données thermodynamiques, cf. Annexe VI<sub>F</sub>), et  $(\mu H)_0 \approx 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ mole/ml}$ , l'équation (XIV) s'écrit :

$$\frac{(V_o^{DMB})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{DMB})_{\mu H}} = \frac{(V_o^{CH_4})_{\mu H, C_5H_8}}{(V_o^{CH_4})_{\mu H}} \approx \frac{1}{1 + 4,4 \cdot \frac{(C_5H_8)_o}{(C_6H_{12})_o}} \quad (XV)$$

L'arc de courbe représentatif de la fonction (XV) dans le domaine envisagé est tracé sur la figure 45. Pour  $(C_5H_8)_o / (C_6H_{12})_o \leq 0,15$  l'accord entre ces résultats théoriques et les résultats expérimentaux est satisfaisant.

- Pour des valeurs plus fortes du rapport  $(C_5H_8)_o / (C_6H_{12})_o$ , on peut prévoir, en accord avec le schéma ( $\mu H, YH$ ), que l'isoprène exerce à la fois, sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis :

\* une influence inhibitrice, due au processus (-2) et au fait que la dioléfine tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes, par l'intermédiaire du radical Y. alors en concentration suffisante ;

\* une influence accélératrice, due au fait que l'isoprène fait apparaître un nouveau type (II) de décomposition en chaînes de  $\mu H$ , conduisant à la stoechiométrie :  $C_6H_{12} = CH_4 + C_5H_8$  ;

### CHAPITRE III

#### INFLUENCE DE FAIBLES QUANTITES D'OXYGENE SUR LA REACTION THERMIQUE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS

L'influence de l'oxygène sur la pyrolyse des alcanes a été étudiée au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy et un mécanisme a été proposé [cf. par ex. <sup>(89)</sup>]. Il a été notamment montré que de faibles quantités d'oxygène peuvent avoir une influence considérable, accélératrice ou inhibitrice (selon la nature et l'étendue des parois), sur la pyrolyse d'hydrocarbures saturés <sup>(82)</sup> <sup>(83)</sup> et [<sup>(90)</sup> à <sup>(93)</sup>]. Bien que les réactions d'oxydation d'alcènes aient été souvent étudiées (<sup>94</sup>, p. 517 et s.) (<sup>95</sup>), l'influence de petites quantités d'oxygène sur la décomposition thermique d'oléfines ne paraît avoir fait jusqu'ici l'objet d'aucun travail.

Nous avons donc entrepris l'étude de l'influence de faibles quantités d'oxygène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis afin de voir si les effets observés sont compatibles avec le mécanisme radicalaire proposé lors de l'étude du produit pur. Nous exposerons d'abord les résultats expérimentaux, puis nous tenterons de les interpréter sommairement.

#### I - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La réaction a été étudiée à 472°C, dans un réacteur en Pyrex, non garni (s/v = 0,7 cm<sup>-1</sup>) non traité, pour une pression initiale d'oléfine constante et égale à 41,3 torrs, le rapport des concentrations initiales  $\frac{(O_2)_0}{(C_6H_{12})_0}$  étant voisin de 0,064. L'analyse chromatographique des produits de réaction du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène conduit aux mêmes hydrocarbures que dans le cas de l'oléfine pure, et à de l'hydrogène. Les figures 46 et 47 indiquent la composition des produits principaux. Par rapport au corps pur, on observe surtout un net accroissement de la formation de dioléfines en C<sub>6</sub> et d'éthylène, ainsi qu'un excès de méthane



Tableau XX

Influence de la présence d'oxygène sur la composition extrapolée  
à l'instant initial des produits de réaction

| Corps formé                | Conditions expérimentales<br>n° | 1*   | 2*   |
|----------------------------|---------------------------------|------|------|
| Méthane                    |                                 | 39,7 | 25,4 |
| Isoprène                   |                                 | 32,4 | 23,2 |
| Diméthyl-2,3 butène-1      |                                 | 5,4  | 3,1  |
| Méthyl-2 butène-2          |                                 | 2,6  | 2,0  |
| Méthyl-2 butène-1          |                                 | 1,6  | 2,6  |
| Ethane                     |                                 | 0,6  | 0,5  |
| Ethylène                   |                                 | 4,4  | 10,0 |
| Hydrogène                  |                                 | 0,4  | 7,8  |
| Méthyl-3 pentadiène-1,3    |                                 | 7,4  | 15,0 |
| Ethyl-2 butadiène-1,3      |                                 | 4,0  | 7,0  |
| Butène-1<br>+<br>Isobutène |                                 | 0,5  | 1,1  |
| Butène-2 cis               |                                 | 0,5  | 0,3  |
| Butène-2 trans             |                                 | 0,1  | 0,4  |
| Propène                    |                                 | 0,3  | 1,4  |
| Butadiène-1,3              |                                 | 0,1  | 0,2  |

\* Conditions expérimentales 1 : Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité.

$$T = 472^\circ\text{C} ; P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ;$$

$$\frac{(O_2)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,064$$

Conditions expérimentales 2 : Réacteur en Pyrex, garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ), traité à l'oxyde de plomb.

$$T = 450^\circ\text{C} ; P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ;$$

$$\frac{(O_2)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,10$$

sur l'isoprène (cf. tableau XX). Les figures 48, 49, 50 qui représentent en fonction du temps la formation de méthane, isoprène, diméthyl-2,3 butène-1, et des oléfines en  $C_6$ , montrent que l'oxygène a un effet accélérateur sur la formation de ces produits. On observe qu'il en est de même pour les produits mineurs.

On a aussi étudié l'influence de faibles quantités d'oxygène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis dans un réacteur en Pyrex, garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ), traité à l'oxyde de plomb. Avant d'effectuer les réactions sur le mélange, le réacteur a été conditionné à l'oxygène (cf. annexe I<sub>D</sub>). A  $450^\circ\text{C}^*$ , pour  $P_{O_2}^{C_6H_{12}} = 41,3$  torrs, et

$$\frac{(O_2)_o}{(C_6H_{12})_o} \approx 0,10 :$$

- on observe du point de vue analytique des résultats qualitativement analogues à ceux décrits dans le cas du réacteur en Pyrex non garni, non traité. Mais il se forme à l'instant initial des pourcentages nettement plus importants de dioléfines en  $C_6$ , d'éthylène et d'hydrogène (cf. tableau XX) ;
- du point de vue cinétique, les figures 51 et 52 montrent que les vitesses initiales de formation de méthane, d'isoprène et de diméthyl-2,3 butène-1 sont inférieures à celles obtenues dans le même réacteur conditionné à l'oxygène mais en l'absence d'oxygène, les conditions expérimentales étant par ailleurs les mêmes.

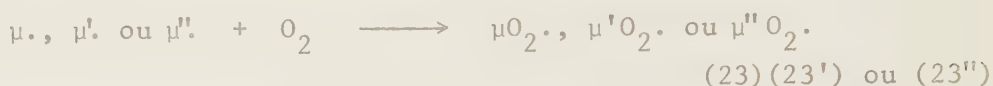
---

\* A  $472^\circ\text{C}$ , les autres conditions expérimentales restant pratiquement inchangées, l'influence cinétique de l'oxygène, à faible avancement, est moins marquée que celle décrite pour  $T = 450^\circ\text{C}$ .

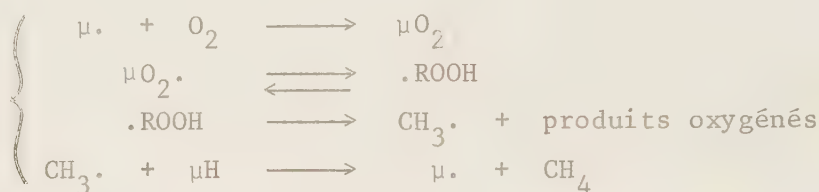
- les radicaux libres, même stabilisés par résonance, peuvent encore s'oxyder selon une réaction du type <sup>(82)</sup> <sup>(96)</sup> <sup>(97)</sup> :



soit, dans le cas du méthyl-3 pentène-2 cis, essentiellement selon :



Les radicaux formés peuvent s'isomériser par transfert d'hydrogène\* <sup>(28)</sup> puis se décomposer par perte de radicaux OH., HO<sub>2</sub>. ou CH<sub>3</sub>\*\*. Dans ce dernier cas, le maillon



pourrait expliquer l'excès de méthane dosé.

## B - Interprétation des résultats cinétiques.

Comme dans le cas de la pyrolyse des hydrocarbures saturés [cf. par ex. <sup>(89)</sup>], l'oxygène ajouté au méthyl-3 pentène-2 cis peut avoir une double influence :

- une influence accélératrice due au fait qu'il accroît la vitesse d'amorçage des chaînes par introduction du nouveau processus :



Un tel processus est facile <sup>(33, p. 148)</sup> <sup>(28)</sup>, son énergie d'activation peut être évaluée à 32 kcal.mole<sup>-1</sup> environ [cf. annexe VI<sub>M</sub>].

\* Ils peuvent aussi réagir par métathèse sur  $\mu H$  <sup>(82)</sup> conduisant à des hydroperoxydes et à des radicaux  $\mu.$ ,  $\mu'$  ou  $\mu''$ . Quand ils s'isomérisent on a, par exemple :



\*\* La perte du radical hydroxyle conduirait à des composés de type oxiranne et à de l'eau, alors que celle du radical HO<sub>2</sub>. donnerait naissance à des dioléfines <sup>(28)</sup> et à de l'eau oxygénée (stoechiométrie <sup>(13)</sup>).

## II - INTERPRETATION.

On peut interpréter, du moins qualitativement, les observations précédentes dans le cadre du mécanisme radicalaire en chaînes proposé lors de l'étude de la réaction thermique de l'oléfine pure (cf. 1ère Partie).

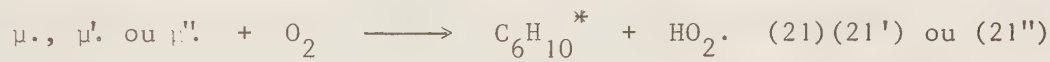
### A - Interprétation des résultats analytiques.

Pour expliquer l'influence de faibles concentrations d'oxygène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis, on peut introduire de façon schématique, des processus nouveaux de propagation directement liés à l'oxydation des radicaux libres non oxygénés présents dans le milieu.

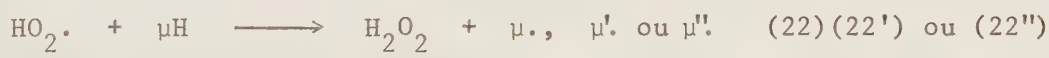
- l'oxydation de radicaux libres peut impliquer des réactions métathétiques du type <sup>(82)</sup> <sup>(96)</sup> :



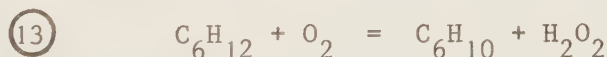
Dans le cas du méthyl-3 pentène-2 cis, ce type de réaction serait essentiellement représenté par les processus :



suivis de :



l'ensemble formant les propagations de chaîne de l'oxydation et rendant compte de la stoechiométrie :



Notons que cette stoechiométrie est susceptible d'expliquer, au moins partiellement, l'excès de dioléfines en C<sub>6</sub> mesuré.

Remarque. Les autres radicaux non oxygénés présents dans le milieu peuvent aussi s'oxyder. Ainsi le processus :  $C_2H_5. + O_2 \longrightarrow C_2H_4 + HO_2.$  <sup>(82)</sup> expliquerait l'augmentation de la production d'éthylène observée lorsque la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis est effectuée en présence d'oxygène. Le radical  $CH_3.$  s'oxyderait plus difficilement, selon d'autres processus <sup>(92)</sup> <sup>(93)</sup> <sup>(83)</sup>.

---

\* Selon le radical  $\mu., \mu' \text{ ou } \mu''$  considéré,  $C_6H_{10}$  représente le méthyl-2 pentadiène-1,3 ou l'éthyl-2 butadiène-1,3.

*RESUME ET CONCLUSIONS*

---

- une seconde influence accélératrice due à la décomposition, même à faible avancement, de produits oxygénés primaires de réaction, tels que les peroxydes ("branchement dégénéré").
- une influence inhibitrice due au fait que l'oxygène tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison de chaînes essentiellement par l'intermédiaire de radicaux  $\text{HO}_2\cdot$  et  $\text{OH}\cdot$  : ces radicaux peuvent se détruire deux à deux en phase homogène, ou se détruire aux parois [cf. par ex. (<sup>98</sup>)]..

L'effet accélérateur observé dans le réacteur non garni, non traité peut alors s'expliquer par des amorçages (primaires ou secondaires) plus importants que les terminaisons nouvelles. Dans le réacteur garni, traité, les terminaisons hétérogènes prennent de l'importance, et un effet inhibiteur peut être obtenu.

#### CONCLUSION.

Comme dans le cas des hydrocarbures saturés, l'addition de petites quantités d'oxygène exerce sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis tantôt une influence accélératrice tantôt une influence inhibitrice selon l'importance et la nature des parois du réacteur. Ces phénomènes ne peuvent s'interpréter qu'en admettant que la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur relève d'un mécanisme radicalaire en chaînes.

La réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis, pur ou en présence de divers additifs (hydrogène sulfuré, butadiène-1,3, isoprène, oxygène), a été examinée en système statique, entre 435-530°C et sous des pressions initiales de méthyl-3 pentène-2 cis comprises entre 25 et 100 torrs, afin de préciser ses caractéristiques chimiques et cinétiques à faible avancement.

La première partie de ce mémoire concerne l'étude analytique et cinétique de la réaction thermique de l'oléfine pure.

L'analyse par chromatographie gazeuse des produits de la réaction a permis de montrer que celle-ci peut être essentiellement représentée par deux équations stoechiométriques primaires, dont les importances relatives, à faible avancement, ne dépendent pratiquement ni de la pression initiale de l'oléfine, ni de l'étendue des parois du réacteur. Ces équations et leurs importances relatives moyennes sont indiquées dans le tableau XXI.

Tableau XXI

|   |                                            |      |
|---|--------------------------------------------|------|
| ① | $C_6H_{12} = CH_4 + \text{isoprène}$       | 87 % |
| ② | $C_6H_{12} = \text{diméthyl-2,3 butène-1}$ | 13 % |

Les caractéristiques cinétiques de la réaction ont été déterminées entre 460-530°C, dans des réacteurs en Pyrex non garnis :

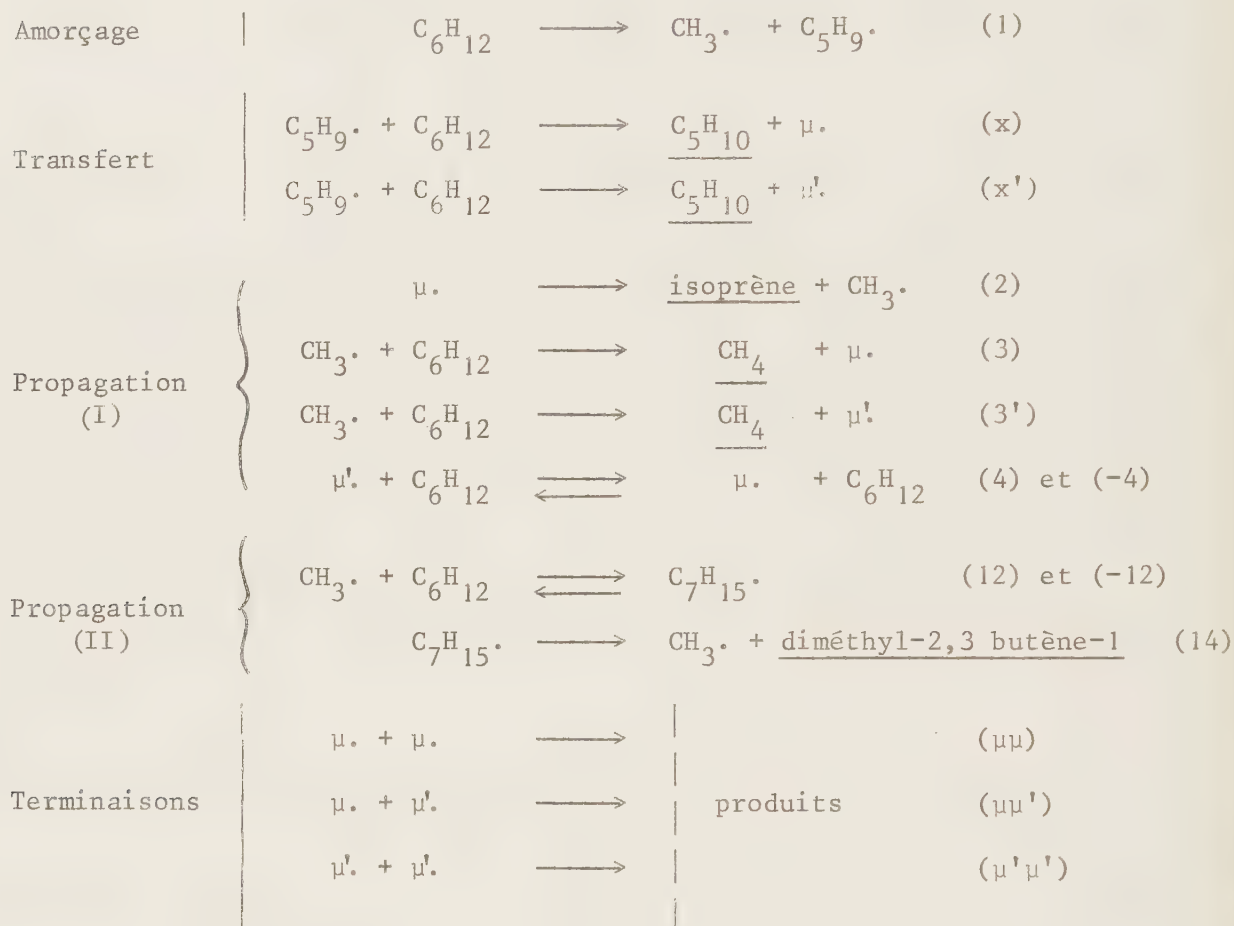
- les énergies d'activation de formation des trois produits primaires principaux sont voisines entre elles et proches de 62 kcal.mole<sup>-1</sup>.
- les ordres initiaux de formation de ces produits varient avec la température comme l'indique le tableau XXII.

Tableau XXII

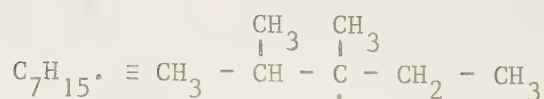
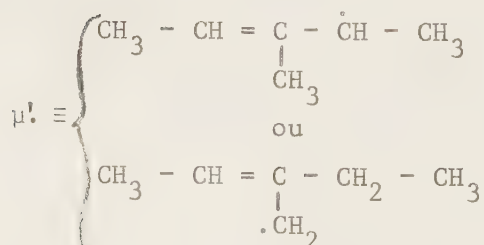
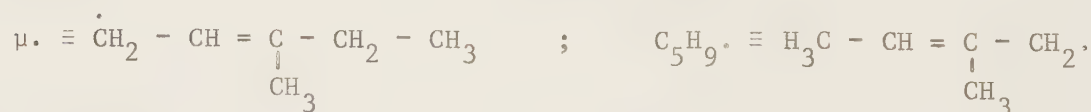
| Température (°C)              | 472     |          |                          | 530     |          |                          |
|-------------------------------|---------|----------|--------------------------|---------|----------|--------------------------|
| Corps formé                   | Méthane | Isoprène | Diméthyl-2,3<br>butène-1 | Méthane | Isoprène | Diméthyl-2,3<br>butène-1 |
| Ordre initial<br>de formation | 0,9     | 0,9      | 1,0                      | 1,2     | 1,2      | 1,2                      |



Ainsi, on peut rendre compte des caractéristiques cinétiques à l'instant initial de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur en réacteur non garni et non traité, à l'aide du schéma simplifié suivant :



où  $C_6H_{12}$  représente la molécule de méthyl-3 pentène-2 cis :



Ces caractéristiques ne dépendent pratiquement pas de l'étendue des parois non traitées du réacteur en Pyrex. Par contre un traitement des parois à l'oxyde de plomb suivi d'un conditionnement du réacteur à l'oxygène modifie notablement l'allure des courbes de formation des produits de la réaction.

L'influence de divers additifs sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis a été examinée dans la seconde partie de ce mémoire.

Vers 472°C, l'hydrogène sulfuré exerce sur la réaction une influence complexe :

- il accélère considérablement l'isomérisation cis-trans de l'oléfine ;
- il augmente les vitesses initiales de formation de méthane et d'isoprène ;
- il diminue la vitesse initiale de formation du diméthyl-2,3 butène-1.

Dans les mêmes conditions de température (472°C) le butadiène-1,3 et l'isoprène ont une importante influence inhibitrice sur les stoechiométries (1) et (2) de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis.

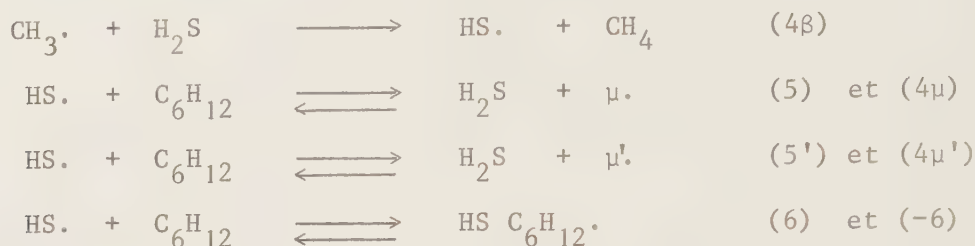
Enfin, de faibles quantités d'oxygène ont, sur la réaction, une influence qui dépend de la nature et de l'importance des parois du réacteur en Pyrex. Dans un réacteur non garni et non traité, l'oxygène accélère, vers 472°C, la formation de tous les produits de la réaction thermique -c'est singulièrement le cas des dioléfines en C<sub>6</sub> formées en faibles quantités lors de la réaction thermique du produit pur- tandis que dans un réacteur garni et traité à l'oxyde de plomb, l'oxygène inhibe la formation des produits de la réaction.

\*

\*

On a montré que l'ensemble de ces faits expérimentaux peut être interprété en admettant que la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur relève d'un mécanisme radicalaire en chaînes propagées en phase homogène.

Ainsi l'influence de l'hydrogène sulfuré s'explique en adjoignant au schéma précédent de nouveaux processus de propagation :



sans introduire de nouveaux amorçages ni de nouvelles terminaisons. On retrouve les deux cas limites définis pour la réaction thermique de l'oléfine pure.

A basse température, c'est le processus (2) :



qui règle la vitesse de propagation de la réaction. Comme dans le cas de la pyrolyse de l'éthane (<sup>83</sup>), l'hydrogène sulfuré ne peut alors jamais avoir d'influence accélératrice du moins en l'absence de nouveaux amorçages.

A haute température, c'est le processus (4)



qui impose sa vitesse dans la propagation de la réaction. Si le processus (5) est plus facile que (4), on conçoit que H<sub>2</sub>S accélère la décomposition thermique de l'oléfine en méthane et en isoprène.

A 472°C, on se trouve dans un cas intermédiaire entre les deux cas limites précédents : H<sub>2</sub>S exerce encore une influence accélératrice sur la formation du méthane et de l'isoprène.

Le processus (4β) étant beaucoup plus facile que (3) et (3') la concentration quasi-stationnaire des radicaux méthyle en présence de H<sub>2</sub>S se trouve abaissée et la formation de diméthyl-2,3 butène-1, impliquant l'addition de ces radicaux méthyle sur la double liaison du méthyl-3 pentène-2 cis, est alors inhibée.

Enfin les processus (6) (-6) (4μ) et (4μ') beaucoup plus faciles que (4) et (-4) contribuent à augmenter l'isomérisation cis-trans de l'oléfine de départ.

En supposant les chaînes longues, et dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire, ce schéma permet de calculer les expressions théoriques des vitesses initiales :

$$v_o^{CH_4} = v_o^{isoprène} = v_o \approx \frac{2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}} k_4 (C_6H_{12})_o^{3/2}}{1 + 4 \frac{k_4}{k_2} (C_6H_{12})_o}$$

$$v_o^{DMB} \approx \frac{k_{12}}{4 k_3} v_o$$

On prévoit l'existence de deux cas limites -basse et haute température- suivant que la vitesse de propagation de la réaction est réglée par le processus (2)  $[4 k_4 (C_6H_{12})_o \gg k_2]$  ou par le processus (4)  $[4 k_4 (C_6H_{12})_o \ll k_2]$  ; on explique le changement d'ordre initial des produits primaires de la réaction avec la température par le passage d'un cas à l'autre.

En admettant pour  $k_1$  et  $k_{\mu\mu}$  les valeurs suivantes :

$$k_1 = 10^{15,5} \cdot e^{-70\,500/RT} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\mu\mu} = 10^{12} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

nous avons pu évaluer les constantes de vitesse des processus (2) et (4) :

$$k_2 = 10^{14,3} \cdot e^{-40\,100/RT} \text{ s}^{-1}$$

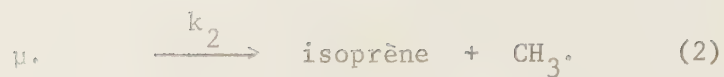
$$k_4 = 10^{12,0} \cdot e^{-13\,100/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ainsi que la valeur du rapport :

$$\frac{k_3}{k_{12}} \approx 10^{0,2} \approx 1,6$$

Ces expressions permettent de rendre compte de l'énergie d'activation moyenne mesurée pour la formation à l'instant initial des produits principaux.

Le schéma précédent permet également d'interpréter les influences, parfois complexes, des divers additifs sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis.



$$k_2 = 10^{14,3} \cdot e^{-40\,100/RT} \text{ s}^{-1}$$



$$k_4 = 10^{12,0} \cdot e^{-13\,100/RT} \text{ ml.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Il s'avère que les radicaux  $\mu \cdot$  et  $\mu^{\cdot}$ , bien que stabilisés par résonance, sont relativement réactifs et jouent un rôle prépondérant dans le schéma proposé.

Le présent travail éclaire d'un jour nouveau le problème de la réactivité des oléfines et suggère de nombreuses expériences nouvelles.

L'influence inhibitrice du butadiène-1,3 ou de l'isoprène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis s'explique également par un mécanisme radicalaire en chaîne. En présence de l'une ou l'autre de ces dioléfines, il se forme, soit par addition d'un radical méthyle sur l'une des doubles liaisons de la dioléfine, soit, dans le cas de l'isoprène, par arrachement d'un atome H du groupe méthyle, des radicaux libres stabilisés par résonance qui s'accumulent dans le milieu réactionnel et font apparaître de nouvelles terminaisons. Il en résulte une inhibition de la réaction.

Enfin l'effet, tantôt accélérateur tantôt inhibiteur selon les conditions de paroi du réacteur, de petites quantités d'oxygène sur la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis prouve également que celle-ci est radicalaire en chaînes.

La formation, en quantités relativement importantes, de dioléfines en C<sub>6</sub> confirme la présence dans le milieu de fortes concentrations de radicaux libres  $\mu$ . et  $\mu'$ ., qui s'oxydent suivant le processus :



\*

\*

\*

En conclusion, l'ensemble des faits expérimentaux concernant la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis, pur ou en présence d'additifs, a été interprété à l'aide d'un mécanisme radicalaire en chaînes. L'influence inhibitrice de certains additifs, en particulier du butadiène-1,3, de l'isoprène ou de l'oxygène, permet d'exclure toute possibilité d'une participation moléculaire importante au mécanisme de formation du méthane, de l'isoprène ou du diméthyl-2,3 butène-1. Nous avons pu évaluer les constantes de vitesse de la plupart des processus impliqués dans la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur et plus précisément celles des processus (2) et (4) :

*A N N E X E S*

---



## ANNEXE I

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### A - PREPARATION ET STOCKAGE DU METHYL-3 PENTENE-2 CIS.

Le méthyl-3 pentène-2 cis a été fourni successivement par FLUKA (qualité purum) et par CHEMICAL SAMPLES (pureté  $\geq 99,9\%$ ). Le composé fourni par FLUKA contient des traces d'impuretés lourdes non identifiées, celui fourni par CHEMICAL SAMPLES contient moins d'impuretés lourdes, mais des traces d'isobutène ou de butène-1 (moins de 0,002 % molaire). On a vérifié que les résultats obtenus étaient indépendants de l'origine du produit. Pour éliminer l'air, on pompe sur le méthyl pentène porté à la température de l'air liquide, puis on effectue une distillation sous vide de pompe à diffusion, entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $-180^{\circ}\text{C}$ . Le produit est ensuite stocké sous vide, vers  $-80^{\circ}\text{C}$  dans un piège.

#### B - MONTAGE EXPERIMENTAL.

La réaction a été étudiée à l'aide d'un montage statique à volume constant (cf. figure 53).

Ce montage comprend quatre parties :

1 - Une station de vide, constituée essentiellement d'une pompe à palettes montée en série avec une pompe à diffusion de mercure. Le vide obtenu est contrôlé à l'aide d'une jauge de MacLeod.

2 - Une station de stockage du méthyl pentène. Celle-ci est utilisée pour la purification (par distillation sous vide), et le stockage du méthyl pentène. Elle est reliée à une "station de mélange" où sont réalisés les mélanges étudiés.

3 - Une station de réaction. Le réacteur est un ballon en Pyrex de 250 ml. Un doigt de gant en Pyrex permet de placer au centre du ballon la soudure chaude d'un thermocouple, afin de repérer la température en ce point.



2 - Traitement des parois à PbO. On lave le réacteur à l'aide d'une solution 1,5 normale de nitrate de plomb. On vide le réacteur de cette solution, on le sèche. On procède alors à la mise en place du réacteur dans le four de pyrolyse. Vers 470°C le dépôt de nitrate de plomb se décompose selon :



Autour de 500°C et aux faibles pressions d'oxygène, PbO est la forme stable (<sup>101</sup>).

Quand tout dégagement a cessé, on porte le réacteur à 550°C en pompant avec la pompe à diffusion.

Il convient d'attendre 3 ou 4 jours avant de procéder aux premières mesures.

#### D - CONDITIONNEMENT DES REACTEURS.

##### - Conditionnement par O<sub>2</sub>.

Avant d'effectuer une manipulation, on introduit environ 80 torrs d'oxygène dans le réacteur pendant une demi-heure. On vide ensuite le réacteur, et on ne procède à la manipulation que lorsque le vide mesuré à la jauge MacLeod est voisin de 10<sup>-5</sup> mm de Hg (il faut attendre environ 15 mn).

##### - Conditionnement par pyrolyse.

Avant d'effectuer une mesure, on introduit 41,3 torrs de méthyl-3 pentène-2 cis dans le réacteur : on laisse la réaction se poursuivre une demi-heure. On vide le réacteur en pompant à l'aide de la pompe à diffusion pendant 15 mn puis on effectue la manipulation proprement dite.

Ce réacteur est placé au centre d'un four cylindrique. Le chauffage est assuré par une résistance électrique bobinée sur un cylindre réfractaire. A l'intérieur du réfractaire, un manchon d'acier concentrique permet d'uniformiser la température autour du four. La température du four est régulée en tout ou peu. Les variations de température dans le réacteur sont inférieures à 1°C.

Le réacteur est relié d'une part à la station de stockage et de vide, d'autre part à un système de prise d'échantillon pour chromatographie. L'utilisation de robinets à diaphragme permet d'éviter que les échantillons de produits ne soient en contact avec les graisses.

Remarque : Les prélèvements de gaz pour l'analyse chromatographique se font à l'aide d'ampoule à by-pass décrites par M. DZIERZYNSKI (<sup>99</sup>). La pression de l'échantillon dans ces ampoules est de 15 à 50 torrs environ selon les conditions expérimentales.

4 - Une station de mélange. Les mélanges étudiés ont été préparés dans une station munie d'une pompe à circulation de gaz. Des pompes de ce modèle sont décrites dans la littérature (<sup>100</sup>).

CONDUITE D'UNE MANIPULATION. (cf. figure 53).

Après avoir fixé en K et L les ampoules de prélèvement on fait le vide dans la partie (3) du montage. On y introduit alors une pression  $P'_0$  de méthyl pentène, pression mesurée grâce à la soupape J.

L'ouverture de  $R_5$  à l'instant  $t = - 5$  s permet de détendre  $P'_0$  dans le réacteur et d'obtenir la pression  $P_0$  voulue. On ferme  $R_5$  au temps  $t = 0$ , et on vide le reste de la partie (3).

Au temps  $t$  de réaction, on ouvre  $R_5$  après avoir fermé  $R_4$  : les gaz se détendent dans les ampoules de prélèvement fixées en K et L.

## C - REALISATION DU GARNISSAGE DU REACTEUR. TRAITEMENT DES PAROIS.

1 - Garnissage du réacteur. Il est constitué par des éléments de tubes de Pyrex de 6 mm de diamètre extérieur et de 2,3 cm de longueur, dont les extrémités ont été bordées à la flamme d'un chalumeau.

Le Pyrex est soigneusement dégraissé et on évite tout contact avec les mains.

## ANNEXE II

### ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

Les produits de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis ont été identifiés puis dosés de la manière suivante :

#### 1 - Hydrogène.

L'hydrogène a été dosé sur une colonne (longueur 2 m) de charbon actif à 30°C (gaz porteur : azote R). L'appareil utilisé est un PERKIN-ELMER F 6 à thermistances.

#### 2 - Méthane, éthane, éthylène.

Une colonne remplie de Porapak Q (<sup>102</sup>), de granulométrie 50-80 mesh a permis de séparer et d'identifier méthane, éthylène, éthane ; la durée totale de la séparation est de 4 mn 30 s environ (cf. figure 54). Cette colonne a une longueur de 2 m, un diamètre intérieur égal à 3,7 mm et est utilisée à une température de 30°C. Le gaz porteur est l'azote R (débit 50 ml/mn).

#### 3 - Hydrocarbures possédant au moins trois atomes de carbone.

Pour identifier les composants en C<sub>3</sub> et au-delà du mélange, il est commode d'utiliser les indices de rétention de KOVATS (<sup>103</sup>) sur au moins deux colonnes de polarités différentes (<sup>104</sup>)\* : en effet deux ou plus de deux solutés élués simultanément sur la première colonne peuvent

---

\* L'indice de KOVATS d'un composé A dont le temps de rétention net  $t'_{RA}$  est compris entre les temps de rétention nets  $t'_{Rx}$  et  $t'_{Ry}$  des deux alcanes  $C_xH_{2x+2}$  et  $C_yH_{2y+2}$  est :

$$I(A) = 100x + 100(y - x) \frac{\log \frac{t'_{RA}}{t'_{Rx}}}{\log \frac{t'_{Ry}}{t'_{Rx}}}$$

La mesure des temps  $t'_{Rx}$ ,  $t'_{Ry}$  et  $t'_{RA}$  permet de calculer  $I(A)$  ; la comparaison de  $I(A)$  avec des indices tabulés permet, pour une colonne donnée, de prévoir un nombre restreint de corps susceptibles d'être identifiés à A.



1. Nous avons attribué un pic X du chromatogramme obtenu sur la colonne de squalane (et le pic Y correspondant obtenu sur la colonne de Carbowax 400) au diméthyl-2,3 butène-1. Or l'examen de la figure 55 montre que, compte tenu des erreurs de mesure, ces pics pourraient être dus au méthyl-4 pentène-2 cis ou au méthyl-4 pentène-2 trans. La méthode de l'étalon interne a permis de nous assurer que X et Y étaient bien imputables au diméthyl-2,3 butène-1.

Cette méthode consiste ici à introduire successivement sur la colonne de squalane deux échantillons de réaction auxquels nous avons ajouté respectivement du méthyl-4 pentène-2 cis et du méthyl-4 pentène-2 trans : la quantité ajoutée de chacun de ces deux corps est à peu près égale au double de la quantité du corps X présent dans l'échantillon de réaction.

Les chromatogrammes montrent que :

- dans le premier cas : le pic X apparaît précédé d'un pic plus important, pic n'existant pas dans le chromatogramme d'un échantillon de réaction pur. Ce dernier pic ne peut donc être attribué qu'au méthyl-4 pentène-2 cis ajouté ;
- dans le second cas : le pic X est suivi d'un pic plus important, ce pic n'existant pas dans le chromatogramme d'un échantillon de réaction pur. Ce dernier pic est dû au méthyl-4 pentène-2 trans ajouté.

Donc, le méthyl-4 pentène-2 cis, le méthyl-4 pentène-2 trans et X étant séparés sur la colonne de squalane utilisée, X est dû au diméthyl-2,3 butène-1.

2. Sur les chromatogrammes d'échantillons de réaction obtenus avec la colonne de carbowax 400, on remarque -outre les pics déjà identifiés- deux autres pics  $X_1$  et  $X_2$  dont les temps de rétention sont d'environ 68 mn et 73 mn (cf. figure 56). Sur une colonne de squalane longue de 4 m, on remarque -outre les pics déjà identifiés- un pic Z dont le temps de rétention est d'environ 27 mn. En utilisant la méthode de l'étalon interne, et en comparant les temps de rétention, les pics  $X_2$  et Z ont pu être attribués au méthyl-3 pentadiène-1,3 trans.

Le pic  $X_1$  est vraisemblablement l'isomère cis de cette dioléfine ; le pic Z observé sur la colonne de squalane serait alors dû à l'ensemble méthyl-3 pentadiène-1,3 cis et trans, ces deux isomères n'étant pas séparés sur cette colonne courte.

3. En utilisant cette méthode on a identifié le butadiène-1,3 et l'éthyl-2 butadiène-1,3 contenus dans les gaz de réaction.

avoir des volumes de rétention très différents sur la deuxième colonne. L'emploi de deux colonnes différentes permet donc une identification assez sûre.

Les deux colonnes que nous avons utilisées sont :

- une colonne apolaire : remplie de firebrick de granulométrie 60-80 mesh imprégné de 25 % en poids de squalane.

Cette colonne est en cuivre, de diamètre 1/8 de pouce, de longueur 8 m ; elle était montée sur un chromatographe PERKIN-ELMER F 11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, le gaz porteur étant l'azote R.

- une colonne polaire : remplie de firebrick de granulométrie 60-80 mesh imprégné de 19 % en poids de Carbowax 400.

Cette colonne a une longueur de 5,5 m et présente la particularité d'être composée d'un assemblage de deux colonnes de diamètres différents : l'une en cuivre a un diamètre extérieur de 1/8 de pouce et une longueur de 3 m, l'autre en rilsan a un diamètre extérieur de 4 mm et une longueur de 2,5 m. Ce montage a été effectué afin de mieux séparer un composé présent à l'état de traces élué après un corps présent en grande quantité (<sup>105</sup>).

La colonne est montée sur un chromatographe PERKIN-ELMER F 11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, le gaz porteur étant l'azote R (débit 15 ml/mm).

Si l'on exclut les hydrocarbures en  $C_1$  et  $C_2$  déjà identifiés, l'injection d'un échantillon de produits de réaction sur chacune des deux colonnes, fait apparaître neuf pics bien séparés : nous avons calculé les indices de KOVATS de ces neuf pics sur chaque colonne : sur la figure 55 nous avons porté en abscisse les indices relatifs à la colonne de squalane, en ordonnée ceux relatifs à la colonne de carbowax 400. Les points noirs de cette figure sont représentatifs des neuf produits de réaction considérés. On a également porté sur ce même graphique, les indices de KOVATS des différents corps susceptibles de figurer parmi les produits de réaction (points blancs) : certains de ces indices ont été empruntés dans des tables (<sup>106</sup>), d'autres ont été mesurés directement au laboratoire.

Lorsqu'un point noir coïncide avec un point blanc l'identification du corps correspondant est pratiquement certaine. Lorsqu'un point noir se trouve dans une zone où figurent plusieurs points blancs, l'identification doit être poursuivie par la méthode dite de "l'étalon interne". Prenons quelques exemples d'utilisation de cette méthode :

### ANNEXE III

#### ETUDE DE L'ALLURE EN FORME DE S DES COURBES DE FORMATION DES PRODUITS PRIMAIRES PRINCIPAUX AU-DESSOUS DE 460°C

Nous avons cherché à déterminer la cause de l'allure auto-accélérée des courbes de formation des produits primaires principaux de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis au-dessous de 460°C.

#### A - RECHERCHE D'UN AUTO-ACCELERATEUR.

L'allure auto-accélérée de la réaction pourrait être due à l'existence parmi les produits de la réaction d'un agent de branchement dégénéré. Un tel agent a été mis en évidence dans le cas de la pyrolyse de l'éthylène (<sup>22</sup>) (<sup>23</sup>) : il s'agit en l'occurrence du butène-1.

Pour rechercher le produit éventuellement responsable de l'auto-accélération, nous avons soumis à réaction à 450°C, des mélanges obtenus en ajoutant à 40 torrs de méthyl-3 pentène-2 cis :

- 1) 0,025 torr d'éthane ;
- 2) 0,440 torr d'isobutène ;
- 3) 0,440 torr de butène-1 ;
- 4) 0,009 torr de méthyl-2 butène-1 ;
- 5) 0,015 torr de méthyl-2 butène-2 ;
- 6) 0,050 torr de diméthyl-2,3 butène-1 ;
- 7) 0,530 torr d'isoprène ;
- 8) 0,003 torr de méthyl-3 pentadiène-1,3 cis.

Nous avons mesuré l'évolution des pressions partielles des produits formés\* lors de ces diverses "coréactions", pour des temps compris entre 0 et 5 mm. Dans tous les cas, les points obtenus sont proches de ceux relatifs à la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur, sous  $P_0 = 40$  torrs, à 450°C. Aucun des corps ainsi ajouté en petite quantité ne paraît donc être l'agent de branchement dégénéré.

---

\* Ces produits sont ceux que l'on obtient lors de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur effectuée dans les mêmes conditions de température et de pression initiale.

Remarque.

Le butène-1 et l'isobutène ne sont pas séparés sur les colonnes de squalane et de carbowax 400 utilisées. La présence simultanée de ces deux hydrocarbures a été démontrée en utilisant une colonne remplie de chromosorb P imprégné de 20 % en poids de carbonate de propylène (<sup>107</sup>). La colonne a une longueur de 12 m, un diamètre extérieur de 1/8 de pouce et est portée à une température de 0°C.

4 - Dosage de l'oxygène.

L'oxygène est dosé sur un appareil PERKIN-ELMER F 6 à thermistances. On utilise une colonne de 2 m, en cuivre, garnie de tamis moléculaire (25 AFNOR). Le four est à 37°C et le gaz porteur est l'hydrogène.

lors des premiers instants de la réaction, à 450°C. On constate que ces concentrations ne varient pratiquement plus après un temps de réaction d'environ 1,5 s ; la période d'induction est donc très inférieure à 180 s, et elle ne peut expliquer l'allure en forme de S des courbes de formation des produits principaux.

Les hypothèses précédemment envisagées n'ont pas permis d'expliquer l'allure auto-accélérée des courbes de formation des produits primaires principaux au-dessous de 460°C. Une étude plus détaillée de ce phénomène devra être entreprise ultérieurement.

## B - CALCUL DE LA PERIODE D'INDUCTION.

Les calculs des expressions théoriques des vitesses initiales ont été faits en utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire : on a supposé que les variations au cours du temps des concentrations des radicaux libres étaient quasiment nulles (<sup>108</sup>) (<sup>109</sup>). Cette hypothèse ne s'applique pas aux tout premiers stades de la réaction : pendant la période d'induction les concentrations des espèces très réactives augmentent à partir de zéro pour atteindre leurs valeurs quasi-stationnaires (<sup>108</sup>). Par suite, on peut s'attendre à ce que les vitesses d'apparition des produits croissent également à partir de zéro jusqu'à atteindre une valeur maximale quand l'état quasi-stationnaire est établi.

Dans le cas de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis effectuée à des températures inférieures à 460°C, on pourrait éventuellement expliquer l'allure en forme de S des courbes de formation des produits principaux, si la période d'induction était de l'ordre de grandeur de l'abscisse du point d'inflexion observé sur ces courbes (180 s environ). Pour déterminer cette période d'induction, on a calculé les valeurs théoriques des concentrations des radicaux libres  $R_i^*$  ( $i = 1$  à  $r$  où  $r$  représente le nombre de radicaux libres considérés), en fonction du temps. Le système d'équations différentielles :

$$\begin{aligned} \frac{d(R_i)}{dt} &= f [(R_1), \dots, (R_r), (\mu H)] \quad i = 1, r \\ \frac{d(\mu H)}{dt} &= g [(R_1), \dots, (R_r), (\mu H)] \end{aligned}$$

accompagné des  $r + 1$  conditions initiales :

$$\begin{aligned} t = 0 \quad R_i &= 0 \quad i = 1, r \\ (\mu H) &= (\mu H)_0 \end{aligned}$$

a été intégré numériquement à l'aide d'un ordinateur par la méthode d'EULER (<sup>110</sup>). Les expressions numériques des constantes de vitesses utilisées sont celles estimées d'après nos expériences ou d'après la littérature (cf. 1ère partie).

Les résultats ont été portés sur la figure 57 qui représente l'évolution des concentrations des radicaux  $C_5H_9\cdot$ ,  $\beta\cdot$ ,  $\mu\cdot$ ,  $\mu'\cdot$  et  $\mu''\cdot$ .

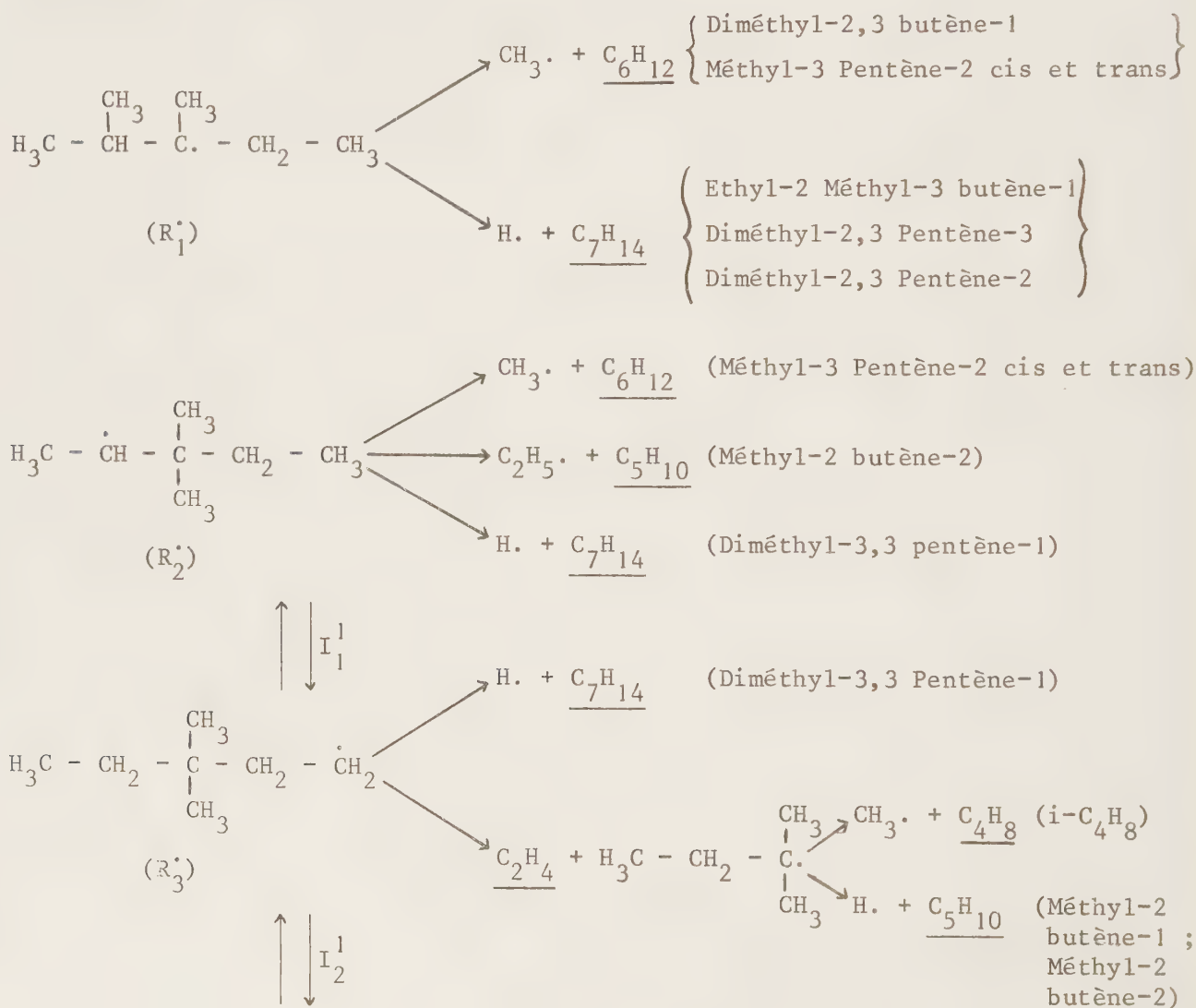
# ANNEXE IV

## DECOMPOSITION DES RADICAUX

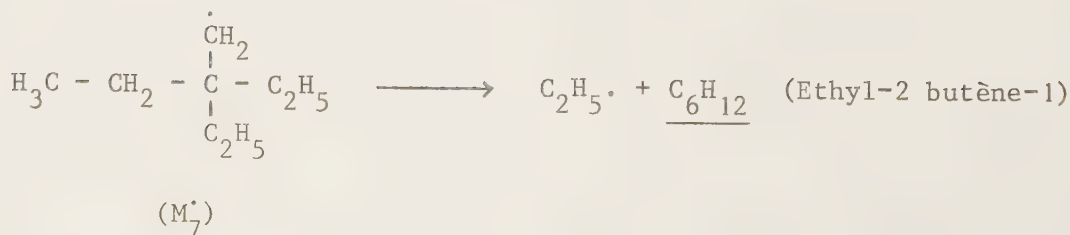
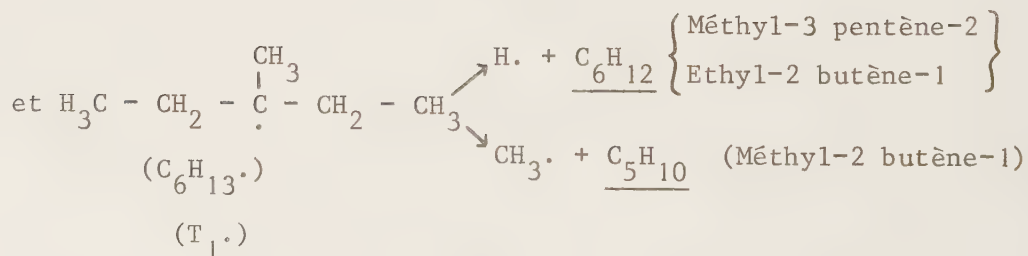
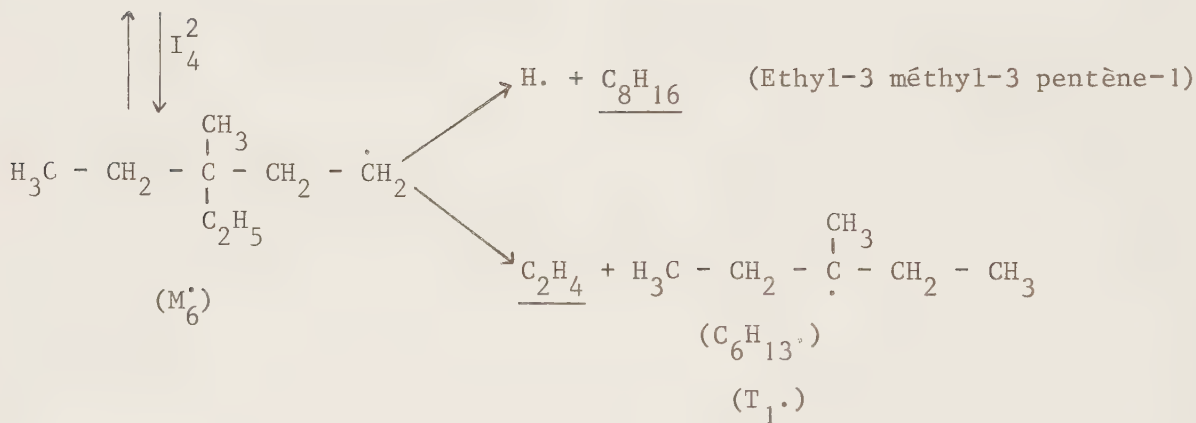
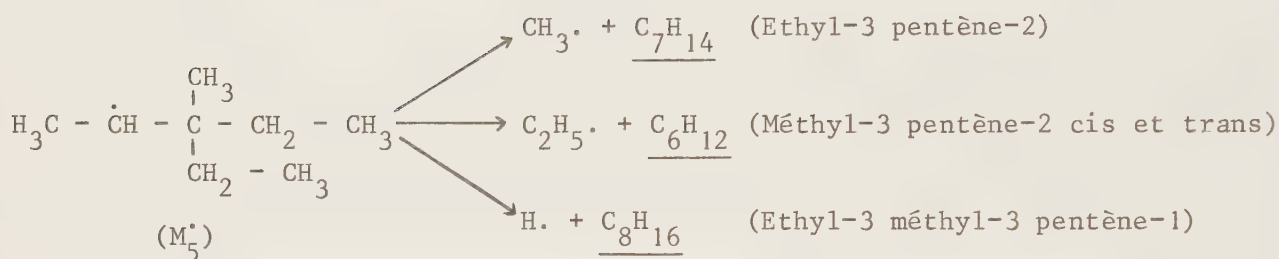
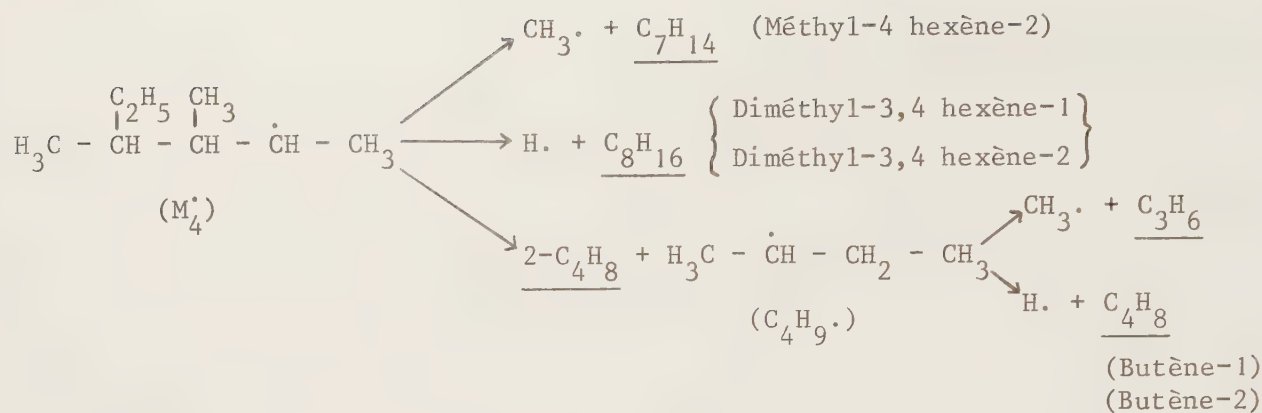
$R^\bullet$ ,  $M^\bullet$  et  $T^\bullet$

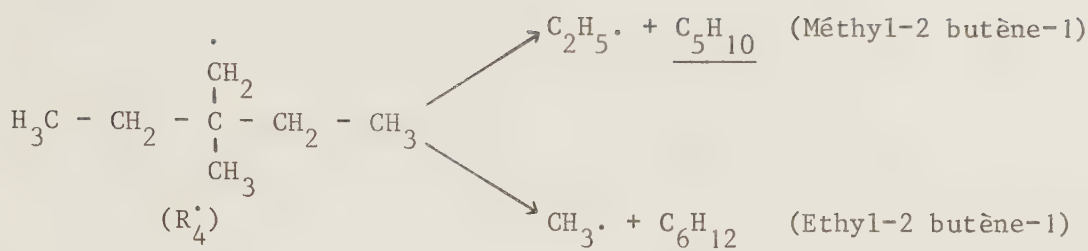
Nous donnons ci-dessous le détail des processus élémentaires de décomposition des radicaux  $R^\bullet$ ,  $M^\bullet$  et  $T^\bullet$ .

### A - DECOMPOSITION DES RADICAUX $R^\bullet$ .

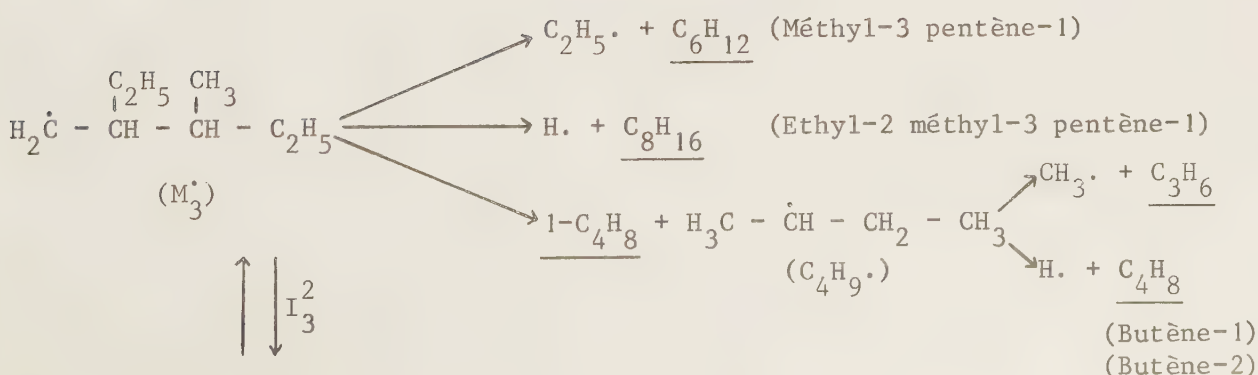
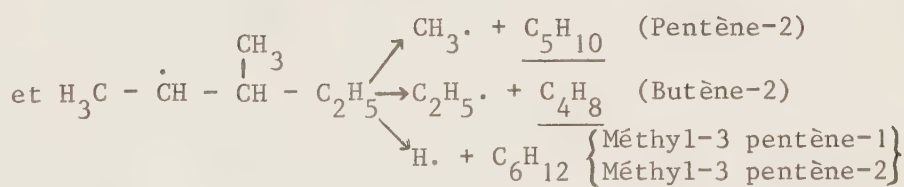
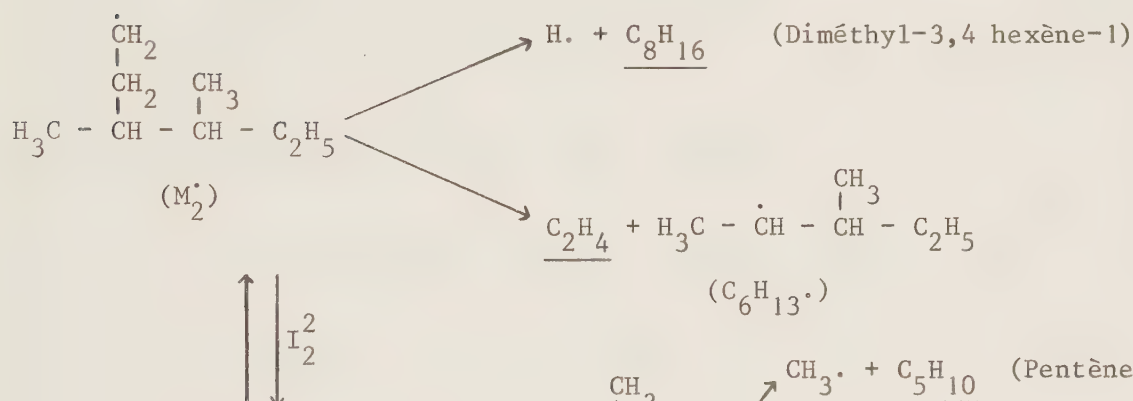
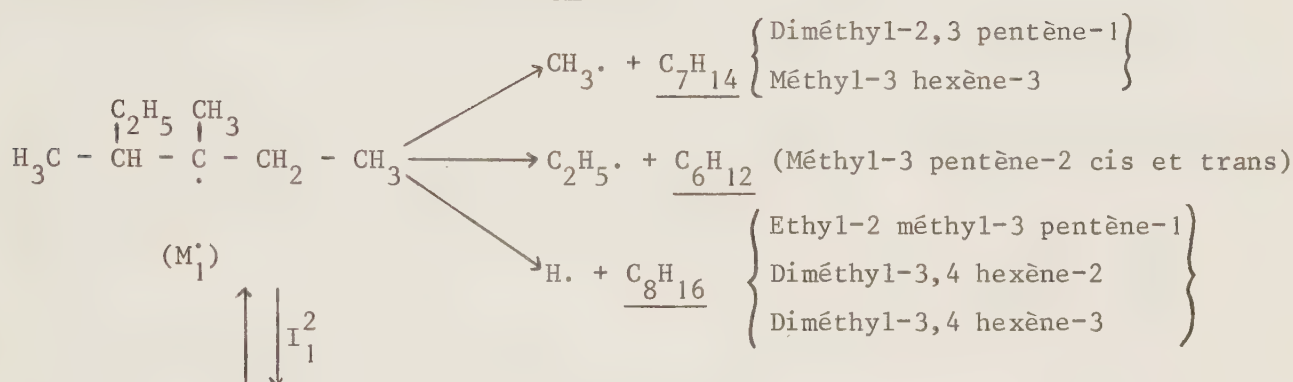








B - DECOMPOSITION DES RADICAUX M' .



(Butène-1)  
(Butène-2)

# ANNEXE V

## EXEMPLE DE PREVISION

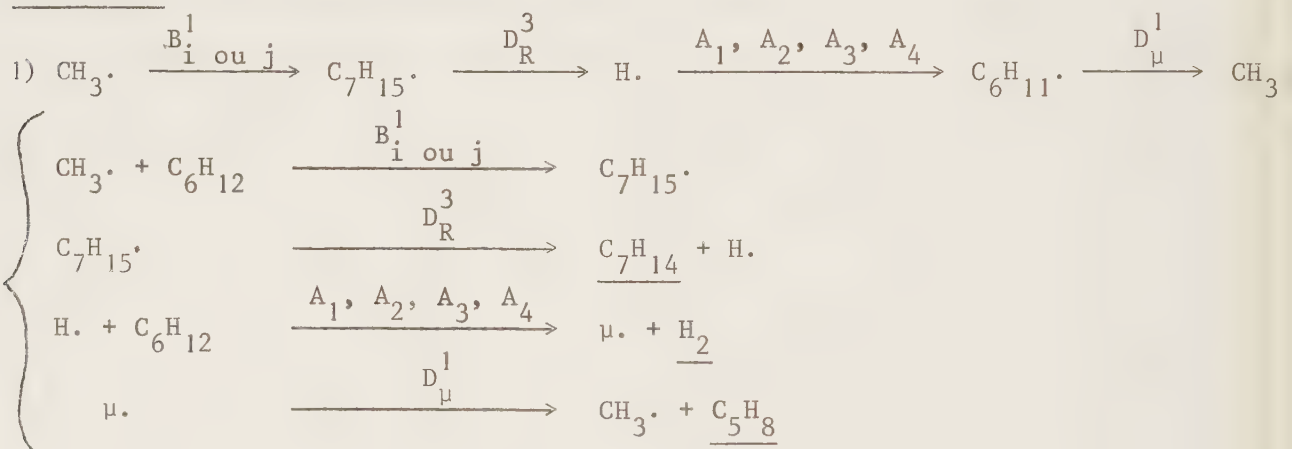
### DES STOECHIOMETRIES POSSIBLES

EN UTILISANT LE SCHEMA DE LA FIGURE 25

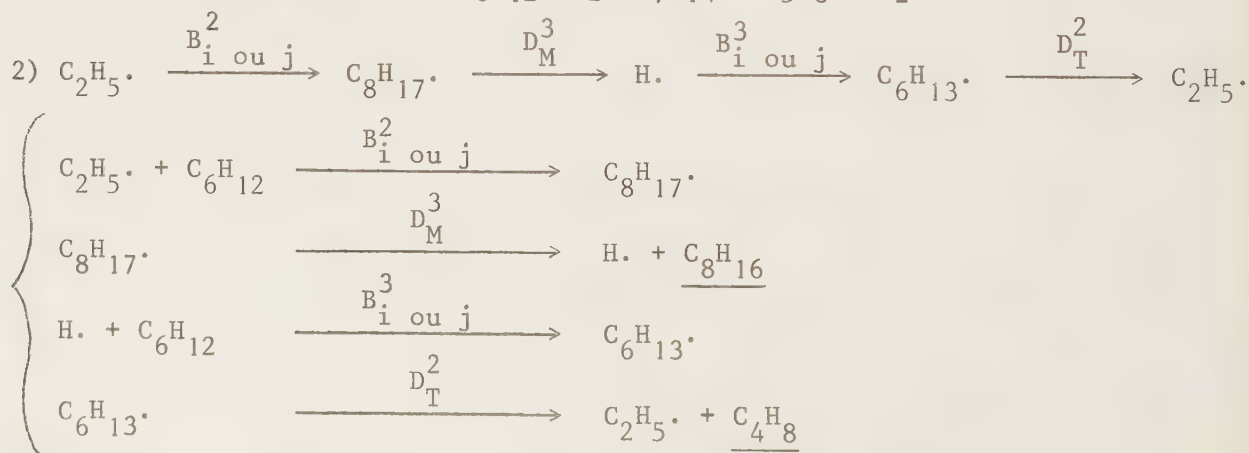
#### PRINCIPE.

Partant d'un radical porteur de chaîne ( $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  ou  $\text{H}\cdot$ ) on décrit un chemin ramenant à ce radical, en allant toujours dans le sens des flèches. Les processus élémentaires utilisés donnent les formules brutes des produits obtenus.

#### EXEMPLES.

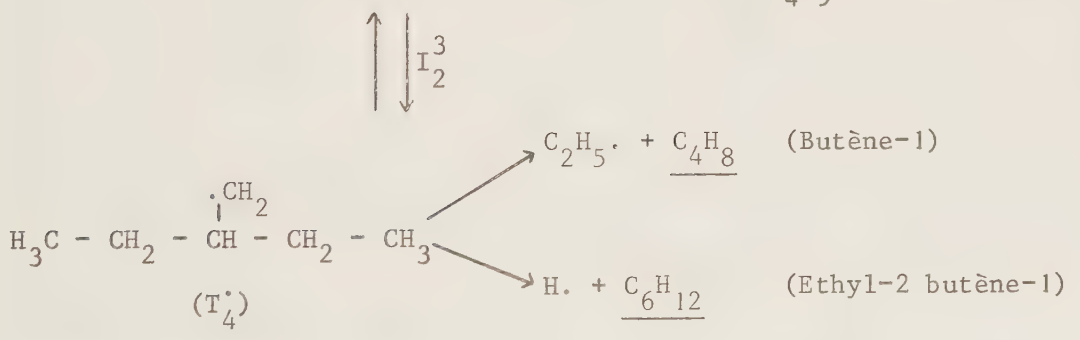
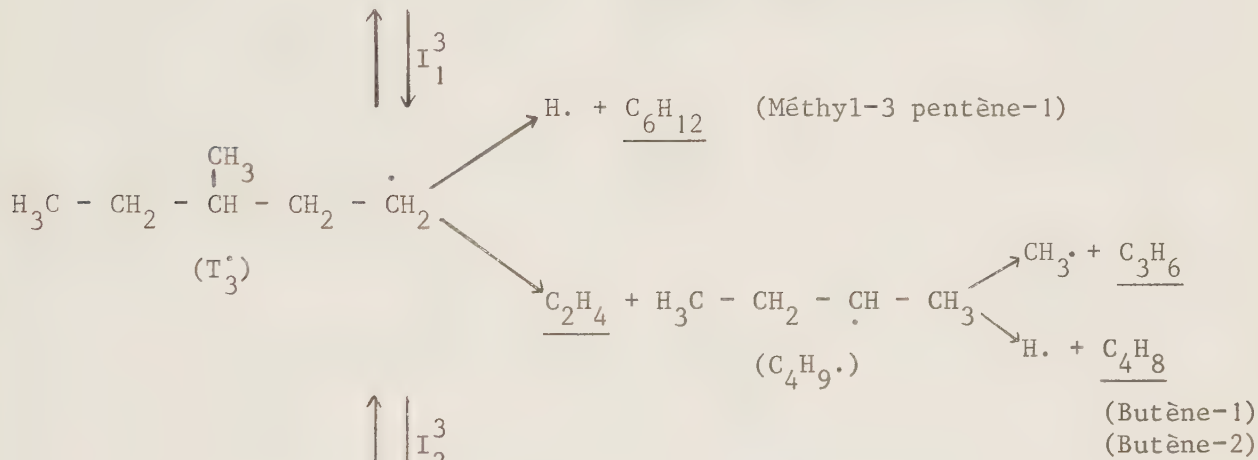
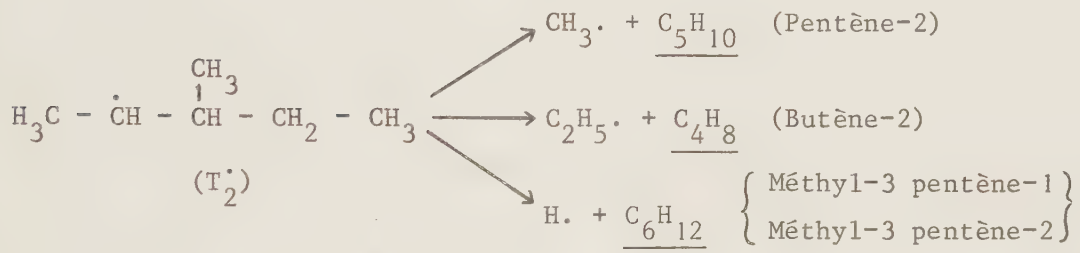
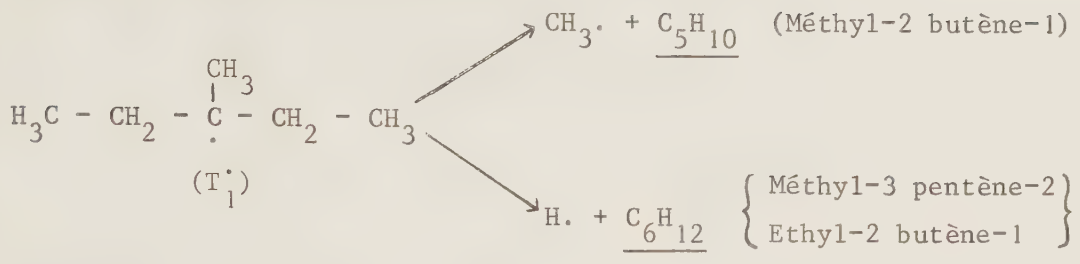


D'où la stoechiométrie :  $\text{C}_6\text{H}_{12} = \frac{1}{2} (\text{C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2)$



D'où la stoechiométrie :  $\text{C}_6\text{H}_{12} = \frac{1}{2} (\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_4\text{H}_8)$

C - DECOMPOSITION DES RADICAUX T<sup>•</sup> .



## ANNEXE VI

### CALCULS THERMODYNAMIQUES APPLIQUES

#### A L'EVALUATION DE CONSTANTES DE VITESSE

Des données thermodynamiques permettent de calculer des relations entre les paramètres cinétiques d'une réaction et ceux de la réaction inverse. Ces relations nous ont permis de comparer les vitesses de divers processus, et dans certains cas d'évaluer énergie d'activation et facteur de fréquence de réactions élémentaires.

On a montré <sup>(33)</sup> <sup>(111)</sup> que les relations entre les paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse, et les grandeurs thermodynamiques standard correspondantes sont :

$$(XVI) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_i - E_{-i} = \Delta U_i^\circ (T) = \Delta H_i^\circ (T) - \Delta n RT \\ \ln^* \left( \frac{A_i}{A_{-i}} \right) = \frac{\Delta S_i^\circ (T)}{R} - \Delta n (1 + \ln R_1 T) \end{array} \right.$$

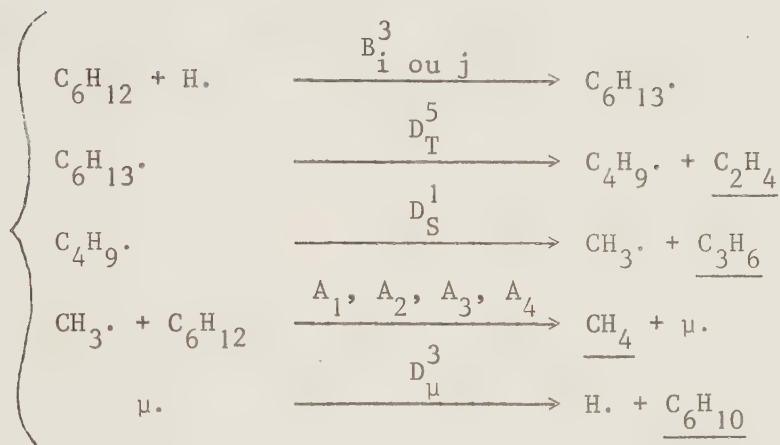
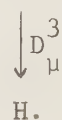
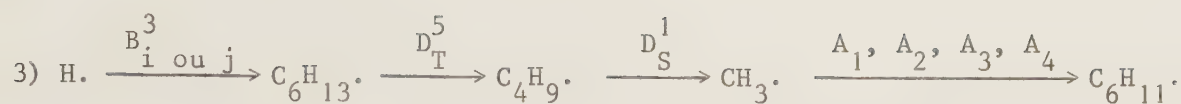
Dans ces formules :

- . T est la température exprimée en Kelvin (K)
- .  $E_i$ ,  $A_i$ ,  $E_{-i}$ ,  $A_{-i}$  désignent les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels des processus direct (i) et inverse (-i) ;
- .  $\Delta U_i^\circ (T)$ ,  $\Delta H_i^\circ (T)$ ,  $\Delta S_i^\circ (T)$  représentent respectivement les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie du processus (i) dans les conditions standard, à la température  $T^{**}$ .
- .  $R = 1,987 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  lorsque  $E_i$  et  $\Delta H_i^\circ (T)$  sont exprimés en  $\text{cal.mole}^{-1}$  et  $\Delta S_i^\circ (T)$  en  $\text{cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- .  $\Delta n$  représente la variation du nombre de moles :

---

\* La notation  $\ln$  représente le logarithme népérien ; la notation  $\log$  représente le logarithme décimal.

\*\* Quand  $T = 298 \text{ K}$  nous noterons ces grandeurs :  $\Delta U_i^\circ$ ,  $\Delta H_i^\circ$ ,  $\Delta S_i^\circ$ .

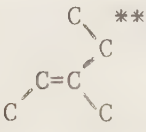
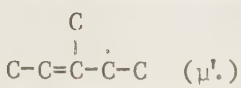
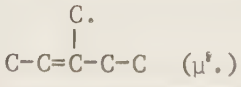
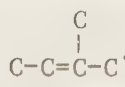
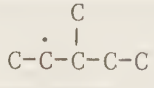
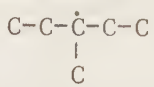


D'où la stoechiométrie :  $\text{C}_6\text{H}_{12} = \frac{1}{2} (\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{10})$

Remarque : Un chemin tel que celui de l'exemple 3) est trop complexe pour conduire à une stoechiométrie importante.

Tableau XXIII

Valeurs moyennes\* de fonctions thermodynamiques  
calculées par la méthode "d'additivité de groupe"

|                                                                                     | $\Delta H_f^\circ(298)$<br>(kcal.mole <sup>-1</sup> ) | $S^\circ(298)$<br>(calorie.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $C_p^\circ(T)$<br>(calorie.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|
|                                                                                     |                                                       |                                                                  | T = 300 K                                                        | T = 800 K |
|    | -15,1                                                 | 89,8                                                             | 30,6                                                             | 63,3      |
| $\mu \cdot$                                                                         | 15,9                                                  | 90,0                                                             | 31,1                                                             | 61,7      |
|   | 12,4                                                  | 107,6                                                            | 31,5                                                             | 63,5      |
|  | 17,2                                                  | 89,1                                                             | 31,2                                                             | 62,1      |
| $\mu'' \cdot$                                                                       | 29,6                                                  | 92,3                                                             | 32,2                                                             | 61,0      |
|  | 22,0                                                  | 79,3                                                             | 26,1                                                             | 50,9      |
|  | 0,4                                                   | 91,4                                                             | 33,8                                                             | 67,7      |
|  | -3,1                                                  | 91,4                                                             | 33,6                                                             | 67,5      |

\* Quand il existe des formes mésomères, on indique les valeurs moyennes de celles calculées pour chacune des formes, l'écart étant en général faible.

\*\* Les valeurs tabulées sont (<sup>112</sup>) :  $\Delta H_f^\circ(298) = -14,3$  kcal.mole<sup>-1</sup>  
 $S^\circ(298) = 90,4$  calorie.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>  
 $C_p^\circ(300) = 30,4$  calorie.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>  
 $C_p^\circ(800) = 63,4$  calorie.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

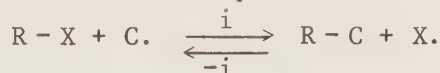
- Dans le cas de processus du type :  $A + B \rightleftharpoons C + D$ ,  $\Delta n = 0$ ,  
les formules (XVI) se simplifient :

$$(XVII) \begin{cases} E_i - E_{-i} = \Delta H_i^\circ (T) \\ \text{Log} \left( \frac{A_i}{A_{-i}} \right) = \frac{\Delta S_i^\circ (T)}{R} \end{cases}$$

- Dans le cas de processus du type :  $M \rightleftharpoons P + Q$ ,  $\Delta n = +1$ , les  
formules (XVI) s'appliquent avec  $R_1 = 82 \text{ atm.cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  si  
 $\frac{A_i}{A_{-i}}$  est exprimé en  $\text{mole.cm}^{-3}$ .

Les variations d'enthalpie et d'entropie standard à la  
température T sont déterminées à partir des enthalpies de formation  
 $\Delta H_f^\circ(298)$ , des entropies  $S^\circ(298)$  et des chaleurs molaires à pression  
constante  $C_p^\circ(T)$ . Ces fonctions sont tabulées pour la plupart des corps  
purs <sup>(112)</sup> <sup>(113)</sup> et pour certains radicaux <sup>(31)</sup> <sup>(33)</sup> <sup>(114)</sup> ; quand ce  
n'est pas le cas, on peut les évaluer en utilisant la méthode  
"d'additivité de groupe" que préconisent, par exemple, BENSON et coll.  
<sup>(48)</sup> <sup>(114)</sup> <sup>(115)</sup>. Pour les différentes espèces considérées, nous avons  
indiqué dans les tableaux XXIII et XXIV les valeurs utilisées de ces  
fonctions.

Remarque. La variation d'enthalpie standard d'un processus du type :



est :  $\Delta H_i^\circ = D_{R-X} - D_{R-C} = E_i - E_{-i}$  (XVIII) <sup>(40)</sup>

où :  $D_{R-X}$  = Energie de dissociation de la liaison rompue R-X

$D_{R-C}$  = Energie de dissociation de la liaison formée R-C

De nombreuses énergies de dissociation sont tabulées <sup>(31)</sup> <sup>(46)</sup> <sup>(116)</sup>.

Les éléments que nous venons d'exposer permettent de préciser  
certaines relations numériques que nous avons utilisées dans ce mémoire.

$$\underline{A.} \quad \mu. + \mu H \xrightleftharpoons[\lambda_4]{\lambda_{-4}} \mu'' + \mu H$$

$$\frac{\lambda_4}{\lambda_{-4}} = \frac{B_4}{B_{-4}} 10^{-(\epsilon_4 - \epsilon_{-4})/\theta^*}$$

si  $B_4$ ,  $B_{-4}$ ,  $\epsilon_4$ ,  $\epsilon_{-4}$  représentent les facteurs

---

\*  $\theta = 2,303 RT = 4,576 T$  (K) si l'énergie d'activation est exprimée en  
calorie.mole<sup>-1</sup>.

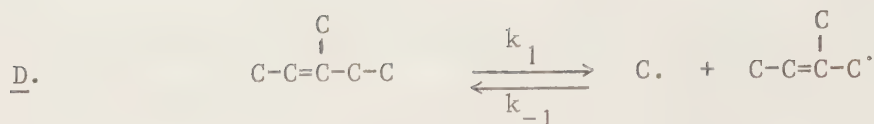
Tableau XXIV

Valeurs de fonctions thermodynamiques  
relevées dans les tables

|                                                                                     | $\Delta H_f^\circ(298)$<br>(kcal.mole <sup>-1</sup> ) | $S^\circ(298)$<br>(calorie.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $C_p^\circ(T)$<br>(calorie.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |           | Références   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|--------------|
|                                                                                     |                                                       |                                                                  | T = 300 K                                                        | T = 800 K |              |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$ | 18,1                                                  | 75,4                                                             | 25,2                                                             | 48,4      | (113)        |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$                                               | 26,3                                                  | 66,6                                                             | 19,1                                                             | 36,8      | (113)        |
| $\text{H}_2\text{S}$                                                                | -4,8                                                  | 49,2                                                             | 8,2                                                              | 10,2      | (113)        |
| $\text{O}_2$                                                                        | 0,0                                                   | 49,0                                                             | 7,0                                                              | 8,2       | (113)        |
| $\text{CH}_3\cdot$                                                                  | 34,0                                                  | 46,4                                                             | 8,3                                                              | 12,6      | (33)<br>(48) |
| $\text{HS}\cdot$                                                                    | 34,0                                                  | 46,7                                                             | 7,7                                                              | 7,6       | (33)         |
| $\text{HO}_2\cdot$                                                                  | 5,0                                                   | 54,4                                                             | 8,3                                                              | 10,8      | (33)         |

Tableau XXIII (suite)

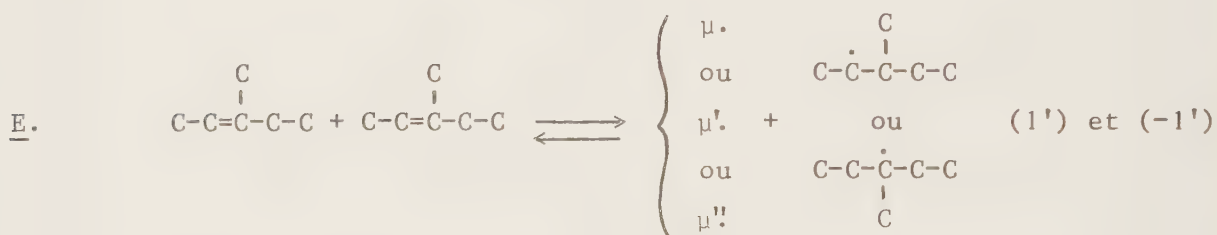
|                                                                                                                                                | $\Delta H_f^\circ(298)$<br>(kcal.mole <sup>-1</sup> ) | $S^\circ(298)$<br>(calorie.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $C_p^\circ(T)$<br>(calorie.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|
|                                                                                                                                                |                                                       |                                                                  | T = 300 K                                                        | T = 800 K |
| $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \end{array}$                      | -10,2                                                 | 99,5                                                             | 38,9                                                             | 78,8      |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$ | 30,0                                                  | 118,8                                                            | 50,5                                                             | 101,7     |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$         | 24,6                                                  | 123,3                                                            | 50,2                                                             | 99,8      |
| $\text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}=\text{C}$                                                                                           | 25,3                                                  | 80,3                                                             | 25,5                                                             | 50,9      |
| $\begin{array}{c} \cdot \text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$                                                      | 51,4                                                  | 74,7                                                             | 24,5                                                             | 46,0      |



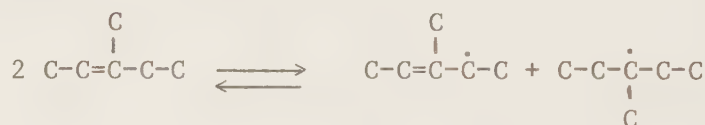
Avec les valeurs des tableaux XXIII et XXIV, on calcule :

$$\Delta U_1^\circ (800 \text{ K}) = E_1 - E_{-1} \approx 70,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

En admettant que l'énergie d'activation du processus (-1) soit nulle  
(<sup>30</sup>) (<sup>53</sup>) :  $E_1 \approx 70,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$ .



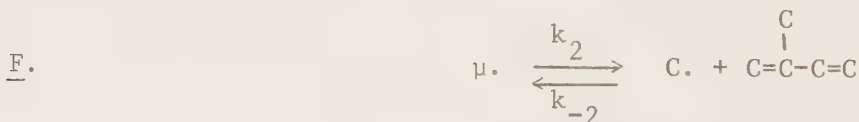
D'après les valeurs du tableau XXIII, la valeur minimale de la variation d'enthalpie est obtenue pour le processus :



elle est égale à :  $\Delta H_1^\circ, \approx 39,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\text{et : } \Delta H_1^\circ, (800 \text{ K}) = E_1, - E_{-1}, \approx 41,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

En admettant que  $E_{-1}, = 0$  (<sup>30</sup>) (<sup>53</sup>) :  $E_1, \approx 41,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$



Les formules (XVI) et les données des tableaux XXIII et XXIV permettent de calculer :  $\Delta H_2^\circ (800) = E_2 - E_{-2} = 34,9 \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\frac{A_2}{A_{-2}} = 10^{2,4} \text{ en mole.cm}^{-1}$$

et on peut évaluer  $k_{-2}/k_2 \approx 8,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  à 472°C.

pré-exponentiels et les énergies d'activation des processus ( $4''$ ) et ( $-4'$ ).

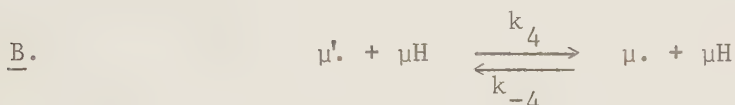
A l'aide des formules (XVI) et des valeurs consignées dans le tableau XXIII, on détermine à 800 K :

$$\begin{cases} \varepsilon_4 - \varepsilon_{-4} = -13,7 \text{ kcal.mole}^{-1}, \text{ et } \lambda_4 / \lambda_{-4} > 10^3, \\ \frac{B_4}{B_{-4}} \approx 10^{-0,5} \end{cases}$$

dans le domaine de températures que nous avons expérimentalement considéré.

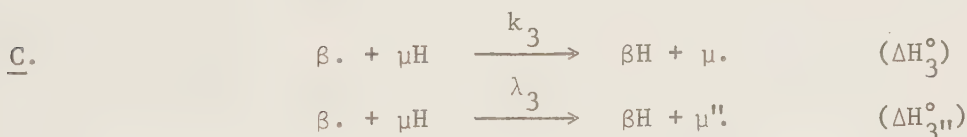
Il est donc légitime de négliger  $\lambda_{-4}$  devant  $\lambda_4$ .

Remarque :  $k_4 / \lambda_{-4} = k_4 / \lambda_4 \cdot \lambda_4 / \lambda_{-4}$  ; avec les valeurs expérimentales de  $k_4$  et  $\lambda_4$  estimées dans la première partie de ce mémoire, on obtient :  $k_4 / \lambda_{-4} > 60$ .



Compte tenu de la précision de la méthode d'évaluation des fonctions thermodynamiques par "additivité de groupe", on peut admettre que le rapport  $k_4 / k_{-4}$  a une valeur voisine de l'unité, si l'on considère les

radicaux  $\mu$ . et  $\text{C}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}$  ( $\mu'$ ).

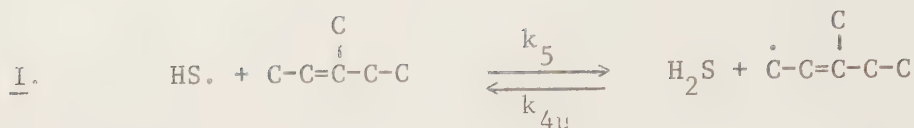


D'après (XVIII) :

$$\begin{aligned} \Delta H_3^\circ &= D \left[ \text{H} \cdot \text{C} - \text{C} = \overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C} - \text{C} \right] - D \left[ \text{CH}_3 - \text{H} \right] \\ &\approx 85 - 104 = -19 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{3''}^\circ &= D \left[ \text{C} - \text{C} = \overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C} - \text{C} \cdot \text{H} \right] - D \left[ \text{CH}_3 - \text{H} \right] \\ &\approx 98 - 104 = -6 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (31) \end{aligned}$$

$$\underline{\Delta H_3^\circ \approx -19 \text{ kcal.mole}^{-1}} ; \quad \underline{\Delta H_{3''}^\circ \approx -6 \text{ kcal.mole}^{-1}}$$

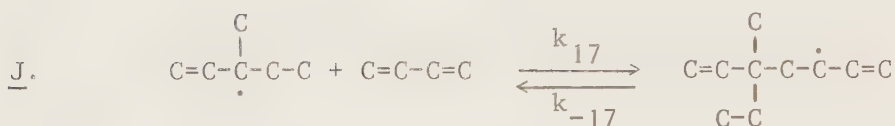


Les tableaux XXIII et XXIV permettent de calculer :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx -7 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\log \left( \frac{A_5}{A_{4\mu}} \right) \approx 1$$

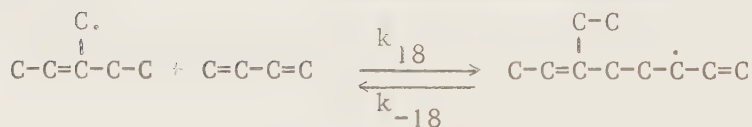
Par suite : 
$$\frac{k_{4\mu}}{k_5} \approx 0,8 \cdot 10^{-3} \quad \text{pour } T = 472^\circ\text{C}$$



On détermine :  $E_{17} - E_{-17} \approx -9 \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\log \left( \frac{A_{17}}{A_{-17}} \right) \approx -2,1 \text{ (en cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1})$$

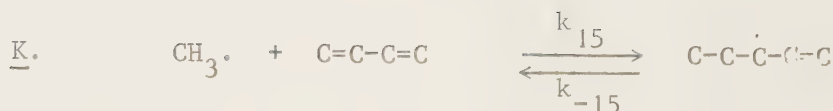
$$\frac{k_{17}}{k_{-17}} \approx 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \quad \text{à } 472^\circ\text{C}$$



$$E_{18} - E_{-18} \approx -17 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\log \left( \frac{A_{18}}{A_{-18}} \right) \approx -1,9 \text{ (en cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1})$$

et : 
$$\frac{k_{18}}{k_{-18}} \approx 1,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \quad \text{à } 472^\circ\text{C}$$

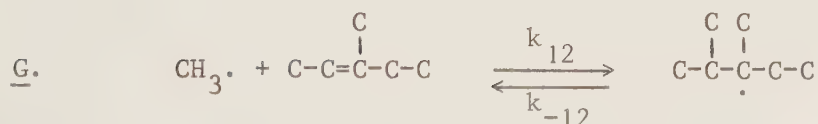


On détermine :  $E_{15} - E_{-15} \approx -33,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\log \left( \frac{A_{15}}{A_{-15}} \right) \approx -2,0 \text{ (en cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1})$$

Des études relatives à l'addition de radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  sur le butadiène-1,3 (56) (57) (58) et sur l'isoprène (57) (58) permettent d'estimer une valeur moyenne de  $E_{-2} \approx 4,1 \text{ kcal.mole}^{-1}$  et de  $\log A_{-2} \approx 11,8$  ( $A_{-2}$  étant exprimé en  $\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). On en déduit :

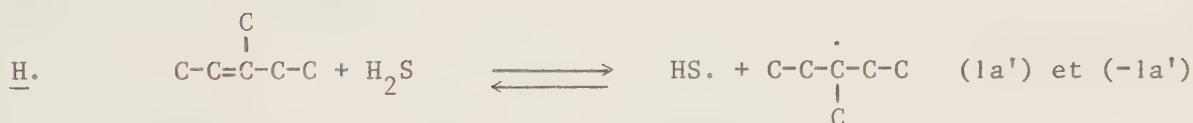
$$\begin{aligned} E_2 &\approx 39 \text{ kcal.mole}^{-1} \\ A_2 &\approx 10^{14,2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



On peut évaluer  $E_{12} - E_{-12} \approx -27,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\log \left( \frac{A_{12}}{A_{-12}} \right) \approx -3,4 \text{ (en } \text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \text{)}$$

et  $\frac{k_{12}}{k_{-12}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \text{ à } 500^\circ\text{C}$



On évalue  $\Delta U_{1a'}^\circ (800 \text{ K}) = E_{1a'} \approx 52 \text{ kcal.mole}^{-1}$ , en supposant que  $E_{-1a'} \approx 0$ . D'autre part, on peut considérer que les processus de disproportionnation admettent un facteur de fréquence de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (33, p. 131) ; alors :

$$k_{1a'} \approx 10^{12 - 52000/\theta} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Avec  $k_1 = 10^{15,5 - 70500/\theta} \text{ s}^{-1}$ ,  $\frac{(\text{H}_2\text{S})_0}{(\mu\text{H})_0} = 0,06$  et  $(\mu\text{H})_0 = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,

on calcule :  $\frac{v_1}{v_{1a'}} \approx 2,5 \cdot 10^5 \text{ à } 472^\circ\text{C}.$

# ANNEXE VII

## DETERMINATION PAR LE CALCUL D'ENERGIES D'ACTIVATION MOYENNES, ET D'ORDRE INITIAL

### A - DETERMINATION D'ENERGIES D'ACTIVATION DANS DES DOMAINES DE TEMPERATURES D'AMPLITUDE 10 K.

Si  $V_o$  est l'expression théorique de la vitesse initiale, pour  $(\mu H)_o = \text{constante}$ , dans un intervalle de température  $\Delta T = [T, T + 10]$  K, on écrit :

$$V_o \approx \text{constante} \times e^{-E_a (\Delta T)/RT}$$

mole.ml<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

$E_a (\Delta T)$  est déterminé par :

$$E_a (\Delta T) = - 4,57 \frac{\log [V_o (T + 10)] - \log [V_o (T)]}{10^3 \cdot \left[ \frac{1}{T + 10} - \frac{1}{T} \right]}$$

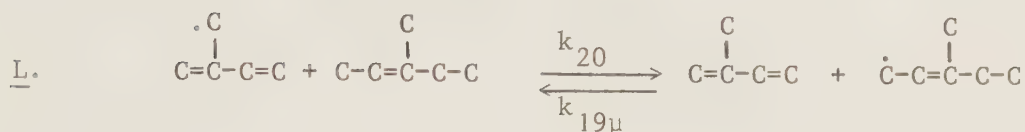
kcal.mole<sup>-1</sup>

En utilisant l'expression (I) de  $V_o$  (cf. 1ère partie de ce mémoire) :

$$V_o = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k}} \times (\mu H)_o^{3/2}}{1 + 2 \frac{X}{k_2} (\mu H)_o}$$

et les valeurs estimées des constantes, on obtient pour  $(\mu H)_o \approx 0,89.10^{-6}$  mole.ml<sup>-1</sup> :

d'où : 
$$\frac{k_{15}}{k_{-15}} \approx 6,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \text{ à } 472^\circ \text{C}$$



$$E_{20} - E_{19\mu} \approx -2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\log \left( \frac{A_{20}}{A_{19\mu}} \right) \approx 0,4$$

$$\frac{k_{20}}{k_{19\mu}} \approx 10 \text{ à } 472^\circ \text{C}$$



Les valeurs des tableaux XXIII et XXIV permettent d'estimer

$E_{1d} \approx 32 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$  en supposant nulle l'énergie d'activation de la réaction inverse.

calcule la pente de la droite des moindres carrés compatible avec les cinq points de coordonnées

$$\left| \begin{array}{l} \log [V_o (C_i)] \\ \log C_i \end{array} \right| \quad i \text{ de } 1 \text{ à } 5.$$

On adopte pour ordre initial de la réaction à la température T, dans le domaine de concentrations initiales ( $C_1, C_5$ ), la valeur de cette pente.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau XXVI

| T (°C) | n <sub>o</sub> calculé |
|--------|------------------------|
| 460    | 0,79                   |
| 470    | 0,84                   |
| 480    | 0,90                   |
| 490    | 0,95                   |
| 500    | 1,01                   |
| 510    | 1,06                   |
| 520    | 1,11                   |
| 530    | 1,16                   |

Tableau XXV

| Température<br>(°C) | Energie d'activation<br>$E_a (\Delta T)$<br>(kcal.mole <sup>-1</sup> ) |      |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------|------|
| 420                 | 71,0                                                                   |      |
| 430                 |                                                                        |      |
| 440                 | 68,7                                                                   | 69,9 |
| 450                 |                                                                        |      |
| 460                 | 65,8                                                                   | 67,3 |
| 470                 |                                                                        |      |
| 480                 | 62,6                                                                   | 64,2 |
| 490                 |                                                                        |      |
| 500                 | 59,5                                                                   | 61,0 |
| 510                 |                                                                        |      |
| 520                 | 56,8                                                                   | 58,1 |
| 530                 |                                                                        |      |

B - DETERMINATION DE L'ORDRE INITIAL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE.

A température constante, et dans un intervalle de concentration initiale restreint (de  $0,54.10^{-6}$  à  $2,15.10^{-6}$  mole.ml<sup>-1</sup>), on écrit :

$$V_o \approx \text{constante} \cdot (\mu H)_o^{n_o}$$

Pratiquement, nous considérons 5 valeurs  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  de la concentration initiale comprises dans le domaine indiqué ci-dessus (\*). On

---

\* Les valeurs numériques de  $(\mu H)_o$  correspondent approximativement aux cinq valeurs des pressions initiales utilisées pour déterminer expérimentalement les ordres à 472°C et 530°C.

B I B L I O G R A P H I E

- (<sup>1</sup>) OSTERHOF (H.J.) - Rev. Gén. du Caoutchouc et des Plastiques, 42, n° 4, 523 (1965).
- (<sup>2</sup>) PECHINEY - Brevet Français 1 269 563.
- (<sup>3</sup>) GOODYEAR - Brevet Français 1 275 949.
- (<sup>4</sup>) LANDAU (K.), SIMON (R.W.), SCHAFFEL (G.S.) - Chim. et Ind., 90, 37 (1963).
- (<sup>5</sup>) BAAS (C.J.), VLUGTER (J.C.) - Brenn. Chem., 45, 321 (1964).
- (<sup>6</sup>) GOODYEAR - Brevet Français 1 367 948.
- (<sup>7</sup>) GOODYEAR - Brevet U.S.A. 3 480 688.
- (<sup>8</sup>) GOODYEAR - Brevet Britannique 832 475.
- (<sup>9</sup>) GOODYEAR - Brevet Britannique 915 447.
- (<sup>10</sup>) GOODYEAR - Brevet U.S.A. 3 480 687.
- (<sup>11</sup>) MOLERA (M.J.), STUBBS (F.J.) - J. Chem. Soc., 381 (1952).
- (<sup>12</sup>) BAAS (C.J.), VLUGTER (J.C.) - Brenn. Chem., 45, 295 (1964).
- (<sup>13</sup>) TANIEWSKI (M.) - J. Chem. Soc., 7436 (1965).
- (<sup>14</sup>) TANIEWSKI (M.) - Roczniki Chemii, 41, 759 (1967).
- (<sup>15</sup>) GRIGOROVICH (B.A.), LUTSENKO (S.V.), BASNER (M.E.), TYURYAEV (I. Ya.) - Neftekhimiya, 6, 572 (1966).
- (<sup>16</sup>) LADENHEIM (H.), BARTOK (W.) - J. Am. Chem. Soc., 89, 1786 (1967).
- (<sup>17</sup>) SCHUCHMANN (H.P.), LAIDLER (K.J.) - Int. J. Chem. Kinet., 4, 49 (1972).
- (<sup>18</sup>) CHEVILLON (M.), MAHIEUX (F.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 1666 (1963).
- (<sup>19</sup>) TANIEWSKI (M.) - Proc. Roy. Soc., 265 A, 519 (1962).



- (<sup>38</sup>) TROTMAN-DICKENSON (A.F.), STEACIE (E.W.R.) - J. Chem. Phys., 19, 169 (1951).
- (<sup>39</sup>) HUYSER (E.S.) - "Free-Radical Chain Reactions", John Wiley, New York (1970).
- (<sup>40</sup>) MARTIN (R.), CÔME (G.M.), PHILARDEAU (Y.) - "Physico-chimie des radicaux libres". Plaquette n° 1 de l'association des élèves de l'E.N.S.I.C. (1968).
- (<sup>41</sup>) CÔME (G.M.) - 2ème Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1968).
- (<sup>42</sup>) ROSENBROCK (H.H.) - Computer J., 8, 33 (1965).
- (<sup>43</sup>) KITTRELL (J.R.), MEZAKI (R.), WATSON (C.C.) - I. and E.C., 57, 18 (1965).
- (<sup>44</sup>) WOJCIECHOWSKI (B.W.), LAIDLER (K.J.) - Trans. Faraday Soc., 59, 369 (1963).
- (<sup>45</sup>) CHRYSOCHOOS (J.), BRYCE (W.A.) - Can. J. Chem., 43, 2092 (1965).  
CHRYSOCHOOS (J.), BRYCE (W.A.) - J. Phys. Chem., 69, 2453 (1965).  
CHRYSOCHOOS (J.), BRYCE (W.A.) - Can. J. Chem., 43, 2457 (1965).  
CHRYSOCHOOS (J.), BRYCE (W.A.) - Trans. Faraday Soc., 61, 2447 (1965).
- (<sup>46</sup>) BENSON (S.W.) - J. Chem. Educ., 42, 502 (1965).
- (<sup>47</sup>) GRIGOROVICH (B.A.), LUTSENKO (S.V.), PANKOV (A.G.), KHEIPIN (E.G.) - Neftekhimiya, 6, 842 (1966).
- (<sup>48</sup>) BENSON (S.W.), O'NEAL (H.E.) - "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", N.S.R.D.S.-N.B.S. 21 (1970).
- (<sup>49</sup>) TSANG (W.) - Int. J. Chem. Kinet., 1, 245 (1969).
- (<sup>50</sup>) TRENWITH (A.B.) - Trans. Faraday Soc., 66, 2805 (1970).
- (<sup>51</sup>) TSANG (W.) - J. Chem. Phys., 46, 2817 (1967).
- (<sup>52</sup>) BERCES (T.), SERES (L.), MARTA (F.) - Acta Chim. Acad. Sci. hungar., 71, 31 (1972).
- (<sup>53</sup>) SERES (L.), BERCES (T.), MARTA (F.) - Acta Chim. Acad. Sci. hungar., 71, 47 (1972).
- (<sup>54</sup>) JAMES (D.G.L.), TROUGHTON (G.E.) - Trans. Faraday Soc., 62, 145 (1966).

- (<sup>20</sup>) STEACIE (E.W.R.) - "Atomic and free radical reactions". Reinhold Publ. Corp., 2ème édition (1954).
- (<sup>21</sup>) RICE (F.O.), RICE (K.K.) - "The aliphatic free radicals". The Johns Hopkins Press, p. 120 (1935).
- (<sup>22</sup>) HALSTEAD (M.P.), QUINN (C.P.) - Trans. Faraday Soc., 64, 103 (1968).  
QUINN (C.P.) - "Réactions thermiques de l'éthylène". Conférence, Nancy. Mars 1968.
- (<sup>23</sup>) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), BARONNET (F.), LARGE (J.F.), SCACCHI (G.) - Communication au 87ème congrès de l'A.F.A.S., Nancy, 1-8 juillet 1968.
- (<sup>24</sup>) SIMON (M.), BACK (M.H.) - Can. J. Chem., 48, 317 et 3313 (1970).
- (<sup>25</sup>) MELLOOTTEE (H.), DELBOURGO (R.) - Bull. Soc. Chim., 3473 (1970).
- (<sup>26</sup>) GOLDFINGER (P.), LETORT (M.), NICLAUSE (M.) - Volume commémoratif Victor HENRI : Contribution à l'étude de la structure moléculaire, p. 283, Desoer, Liège (1947-1948).
- (<sup>27</sup>) KOSSIAKOFF (A.), RICE (F.O.) - J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943).
- (<sup>28</sup>) FISH (A.) - Quart. Rev., 18, 243 (1964).
- (<sup>29</sup>) KERR (J.A.), LLOYD (A.C.) - Quart. Rev., 22, 549 (1968).
- (<sup>30</sup>) FREY (H.M.), WALSH (R.) - Chem. Rev., 69, 103 (1969).
- (<sup>31</sup>) KERR (J.A.) - Chem. Rev., 66, 465 (1966).
- (<sup>32</sup>) KERR (J.A.), TROTMAN-DICKENSON (A.F.) - "Progress in Reaction Kinetics", volume 1, p. 109-110, Pergamon Press, Oxford (1961).
- (<sup>33</sup>) BENSON (S.W.) - "Thermochemical Kinetics", John Wiley, New York (1968).
- (<sup>34</sup>) SHEPP (A.) - J. Chem. Phys., 24, 939 (1956).
- (<sup>35</sup>) HIATT (R.), BENSON (S.W.) - Int. J. Chem. Kinet., 4, 151 (1972).
- (<sup>36</sup>) EGGER (K.W.), GOLDEN (D.M.), BENSON (S.W.) - J. Am. Chem. Soc., 86, 5420 (1964).
- (<sup>37</sup>) SZWARC (M.), GOSH (B.N.), SEHON (A.H.) - J. Chem. Phys., 18, 1142 (1950).

- (<sup>74</sup>) RUMYANTSEV (A.N.), LAVROVSKII (K.P.) - Doklady Akademii Nauk SSSR, 195, 376 (1970).
- (<sup>75</sup>) WOODWARD (R.B.), HOFFMANN (R.) - "The conservation of orbital symmetry" - Academic Press, London (1970).
- (<sup>76</sup>) FREY (H.M.), KRANTZ (A.), STEVENS (I.D.R.) - J. Chem. Soc. (A), 1734 (1969).
- (<sup>77</sup>) BENSON (S.W.), SHAW (R.) - Trans. Faraday Soc., 63, 985 (1967).
- (<sup>78</sup>) HALCON INTERNATIONAL INC. - Brevet U.S.A. 3 287 436.
- (<sup>79</sup>) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), BARONNET (F.), SCACCHI (G.) - Rev. Inst. Fr. Pétrole, 21, 1724 (1966).
- (<sup>80</sup>) BARONNET (F.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1970).
- (<sup>81</sup>) SCACCHI (G.), BARONNET (F.), MARTIN (R.), NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys., 65, 1671 (1968).
- (<sup>82</sup>) LARGE (J.F.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1970).
- (<sup>83</sup>) SCACCHI (G.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1969).
- (<sup>84</sup>) IMAI (N.), TOYAMA (O.) - Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1120 (1960).
- (<sup>85</sup>) COLLIN (G.J.), PERRIN (P.M.) - Can. J. Chem., 50, 2400 (1972).
- (<sup>86</sup>) SKINNER (G.B.), SOKOLOSKI (E.M.) - J. Phys. Chem., 64, 1028 (1960).  
BENSON (S.W.), HAUGEN (G.R.) - J. Phys. Chem., 71, 1735 (1967).
- (<sup>87</sup>) MARTENS (G.) - J. Chim. Phys., 62, 227 (1965).
- (<sup>88</sup>) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.) - "Aspects chimiques et physico-chimiques du cracking homogène d'hydrocarbures saturés", Conférence au 30ème Congrès International de Chimie Industrielle (Bruxelles, sept. 1966) ; Ind. Chim. Belge, 32, n° spécial, vol. II, 621 (1967).
- (<sup>89</sup>) ENGEL (J.), MARTIN (R.), NICLAUSE (M.), LARGE (J.F.) - Influence complexe de l'oxygène sur la pyrolyse des alcanes - Plaquette n° 2 de l'association des élèves de l'E.N.S.I.C. (1969).
- (<sup>90</sup>) MARTIN (R.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1962).

- (<sup>55</sup>) BENSON (S.W.), SHAW (R.) - J. Am. Chem. Soc., 89, 5351 (1967).
- (<sup>56</sup>) CVETANOVIC (R.J.), IRWIN (R.S.) - J. Chem. Phys., 46, 1694 (1967).
- (<sup>57</sup>) RAJBENBACH (A.), SZWARC (M.) - Proc. Roy. Soc., A 251, 1266 (1959).
- (<sup>58</sup>) FELD (M.), SZWARC (M.) - J. Am. Chem. Soc., 82, 3791 (1960).
- (<sup>59</sup>) YOKOYAMA (N.), BRINTON (R.K.) - Can. J. Chem., 47, 2987 (1969).
- (<sup>60</sup>) STEPUKHOVICH (A.D.), ULITSKII (V.A.), SHARAEVSKII (A.P.) - Zh. Fiz. Khim., 41, 2701 (1967).
- (<sup>61</sup>) BRYCE (W.A.), RUZICKA (D.J.) - Can. J. Chem., 38, 835 (1960).
- (<sup>62</sup>) TANIEWSKI (M.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 125.
- (<sup>63</sup>) RICHARD (C.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1972).
- (<sup>64</sup>) JAMES (D.G.L.), STEACIE (E.W.R.) - Proc. Roy. Soc., 244 A, 289 (1958).
- (<sup>65</sup>) BROWN (A.C.R.), JAMES (D.G.L.) - Can. J. Chem., 43, 1102 (1965).
- (<sup>66</sup>) MARSHALL (R.M.), PURNELL (J.H.), SHURLOCK (B.C.) - Can. J. Chem., 44, 2778 (1966).
- KALLEND (A.S.), PURNELL (J.H.), SHURLOCK (B.C.) - Proc. Roy. Soc., A 300, 120 (1967).
- (<sup>67</sup>) AKERS (R.J.), THROSSELL (J.J.) - Trans. Faraday Soc., 63, 124 (1967).
- (<sup>68</sup>) VAN DEN BERGH (H.E.), CALLEAR (A.B.) - Trans. Faraday Soc., 66, 2681 (1970).
- (<sup>69</sup>) GOLDEN (D.M.), GAC (N.A.), BENSON (S.W.) - J. Am. Chem. Soc., 91, 2136 (1969).
- (<sup>70</sup>) JAMES (D.G.L.), KAMBANIS (S.M.) - Trans. Faraday Soc., 65, 1357 (1969).
- (<sup>71</sup>) HELLER (C.A.), GORDON (A.S.) - J. Chem. Phys., 42, 1262 (1965).
- (<sup>72</sup>) THROSSELL (J.J.) - Int. J. Chem. Kinet., 4, 273 (1972).
- (<sup>73</sup>) GORIN (E.), OBLAD (A.G.), SCHMUCK (R.F.) - I. and E.C., 38, 1187 (1946).

- (<sup>109</sup>) PRATT (G.L.) - "Gas Kinetics", p. 39 et s., John Wiley, New-York (1969).
- (<sup>110</sup>) LEGRAS (J.) - "Précis d'analyse numérique", p. 167 et s., Dunod, Paris (1963).
- (<sup>111</sup>) RICHARD (C.), MARTIN (R.), BALESDENT (D.) - J. Chim. Phys., 68, 703 (1971).
- (<sup>112</sup>) ROSSINI (F.D.) et coll. - "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", A.P.I. Research Project n° 44, Carnegie Press, Pittsburgh (1953).
- (<sup>113</sup>) STULL (D.R.), WESTRUM Jr (E.F.), SINKE (G.C.) - "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley, New-York (1969).
- (<sup>114</sup>) O'NEAL (H.E.), BENSON (S.W.) - Int. J. Chem. Kinet., 1, 221 (1969).
- (<sup>115</sup>) BENSON (S.W.), BUSS (J.H.) - J. Chem. Phys., 29, 546 (1958).  
BENSON (S.W.), CRUICKSHANK (F.R.), GOLDEN (D.M.), HAUGEN (G.R.), O'NEAL (H.E.), RODGERS (A.S.), SHAW (R.), WALSH (R.) - Chem. Rev., 69, 279 (1969).
- (<sup>116</sup>) VEDENEYEV (V.I.), GURVICH (L.V.), KONDRAT'YEV (V.N.), MEDVEDEV (V.A.), FRANKEVICH (Ye.L.) - "Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities", Edward Arnold Publishers Ltd, London (1966).

-:-:-:-:-:-:-

- (<sup>91</sup>) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), COMBES (A.), DZIERZYNSKI (M.) - Can. J. Chem., 43, 1120 (1965).
- (<sup>92</sup>) COMBES (A.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1965).
- (<sup>93</sup>) FUSY (J.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1966).
- (<sup>94</sup>) SHTERN (V. Ya.) - "The gas-phase oxidation of hydrocarbons", Pergamon Press, London (1964).
- (<sup>95</sup>) KRYUKOV (S.I.), YABLONSKII (O.P.), SIMANOV (N.A.) - Zh. Org. Khim., 7, 629 (1971).
- (<sup>96</sup>) BENSON (S.W.) - J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
- (<sup>97</sup>) BOLLAND (J.L.) - Quart. Rev., 3, 1 (1949).
- (<sup>98</sup>) LEWIS (B.), VON ELBE (G.) - "Combustion, flames and explosions of gases", Acad. Press, New York, 2ème éd. (1961).
- (<sup>99</sup>) DZIERZYNSKI (M.) - 1ère Thèse de Doctorat d'Université - Nancy (1970).
- (<sup>100</sup>) BENNET (W.R.) - Rev. Scient. Inst., 28, 1092 (1957).  
BRUNFELDT (R.J.), HOLM (V.C.F.) - J. Chem. Educ., 32, 528 (1955).
- (<sup>101</sup>) HACKSPILL (L.), BESSON (J.), HEROLD (A.) - "Chimie Minérale", T 1, p. 840 - P.U.F., Paris (1958).
- (<sup>102</sup>) PAPIC (M.) - J. Gas Chromatog., 6, 493 (1968).
- (<sup>103</sup>) KAISER (R.) - "Gas phase chromatography", vol. 3, p. 54 et s., Butterworths, Londres (1963).
- (<sup>104</sup>) TRANCHANT (J.), GUIOCHON (G.) - "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse", p. 130, Ed. Masson et Cie (1964).
- (<sup>105</sup>) WALKER (J.Q.) - Anal. Chem., 40, 226 (1968).
- (<sup>106</sup>) HIVELEY (R.A.), HINTON (R.E.) - J. Gas Chromatog., 6, 203 (1968).
- (<sup>107</sup>) Mc KENNA (T.), IDLEMAN (J.) - Anal. Chem., 31, 2000 (1959).
- (<sup>108</sup>) BENSON (S.W.) - "The foundations of Chemical Kinetics", p. 53 et s., Mc Graw-Hill Book Company, New-York (1960).



*F I G U R E S*

---



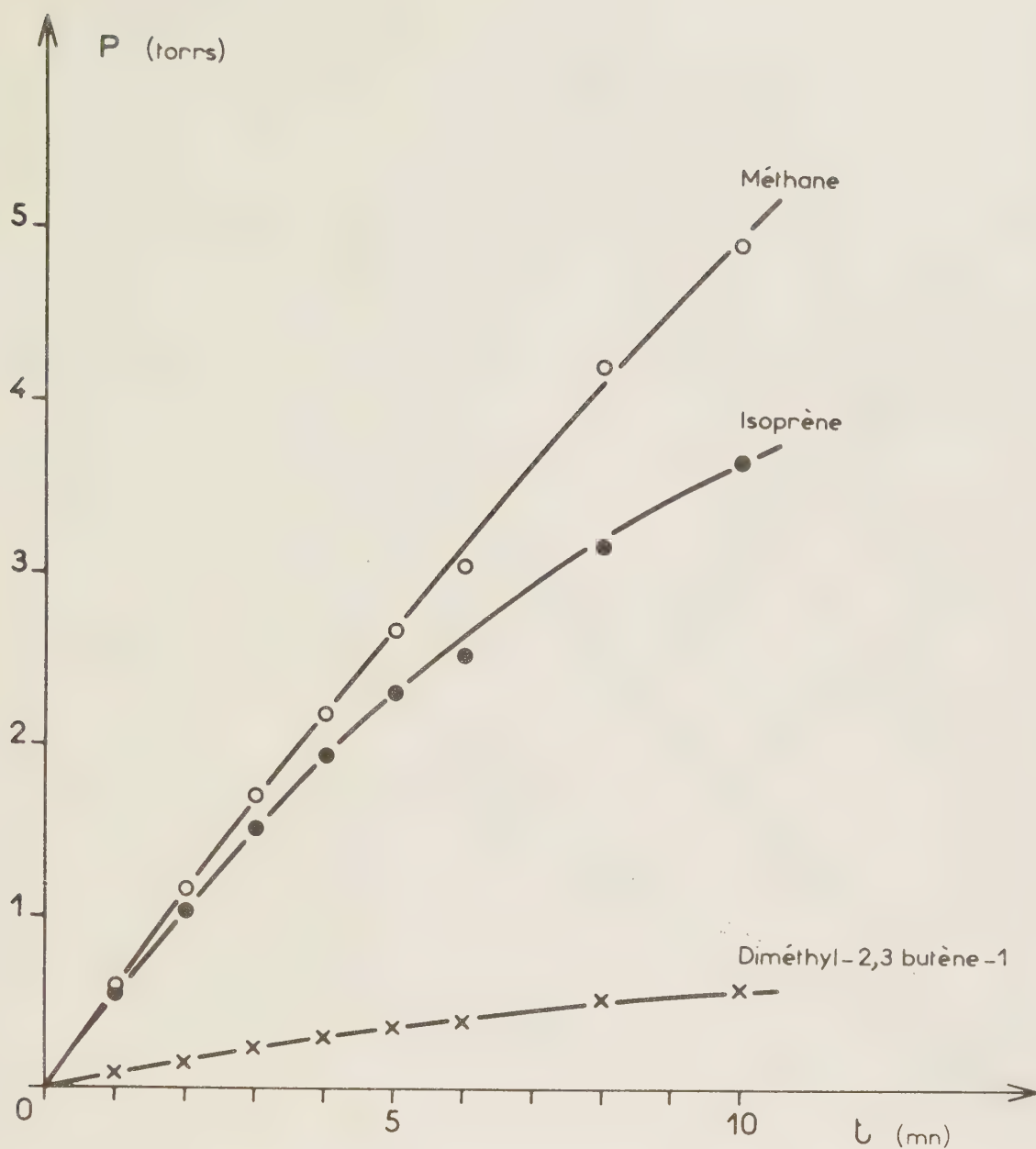


Figure 1

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation des produits primaires principaux

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

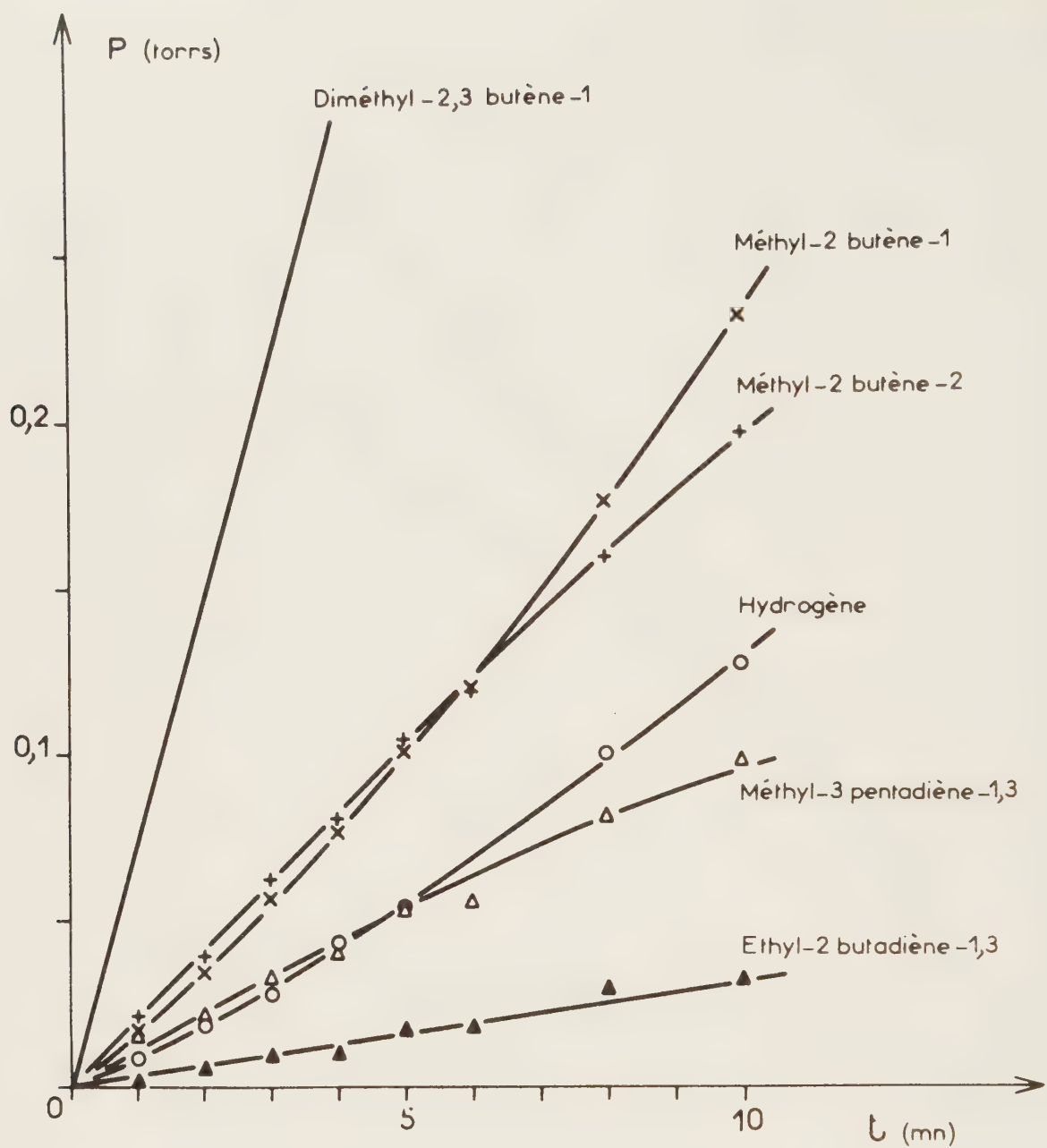


Figure 2

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation de produits primaires mineurs

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

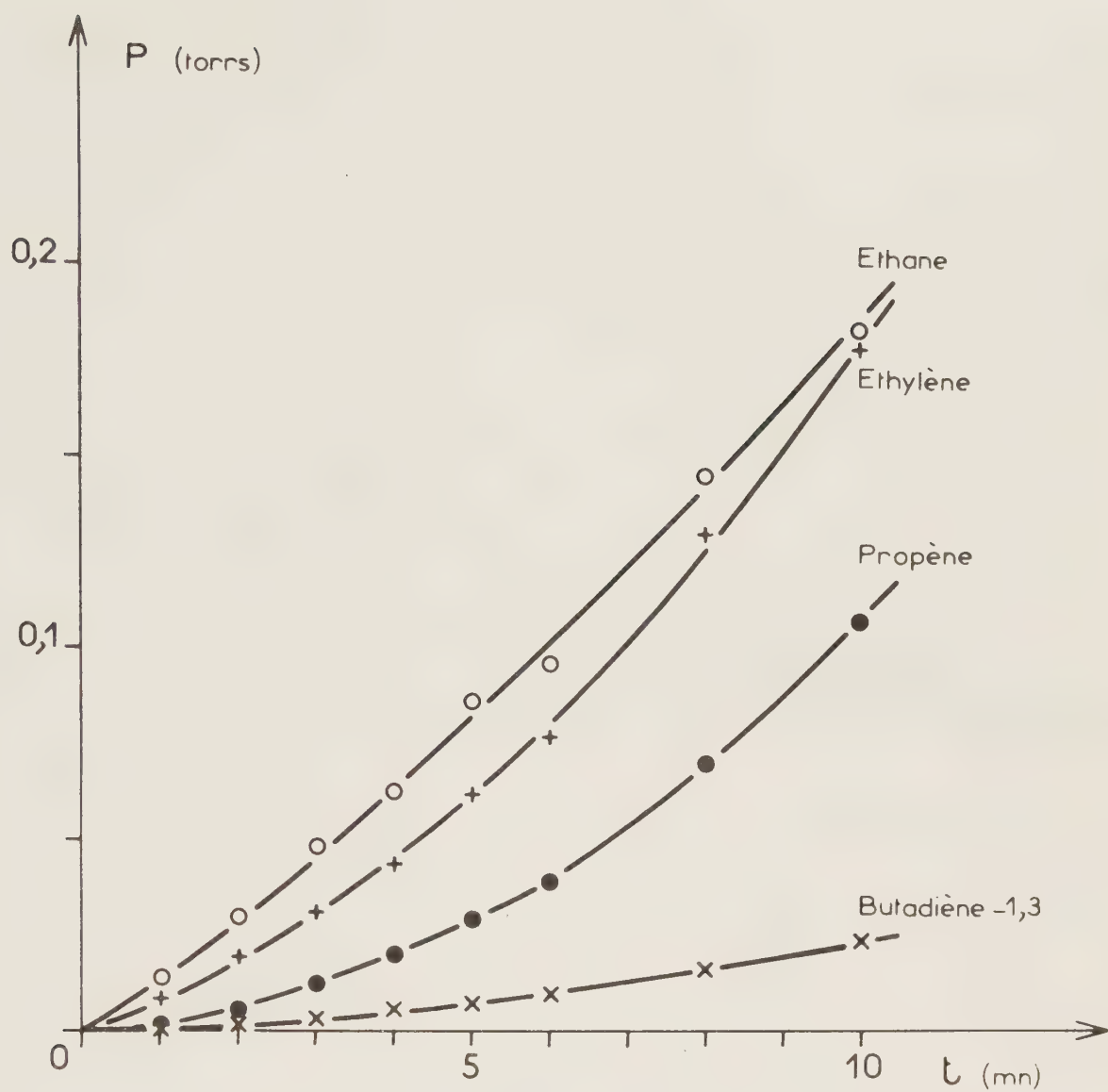


Figure 3

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation de produits mineurs

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

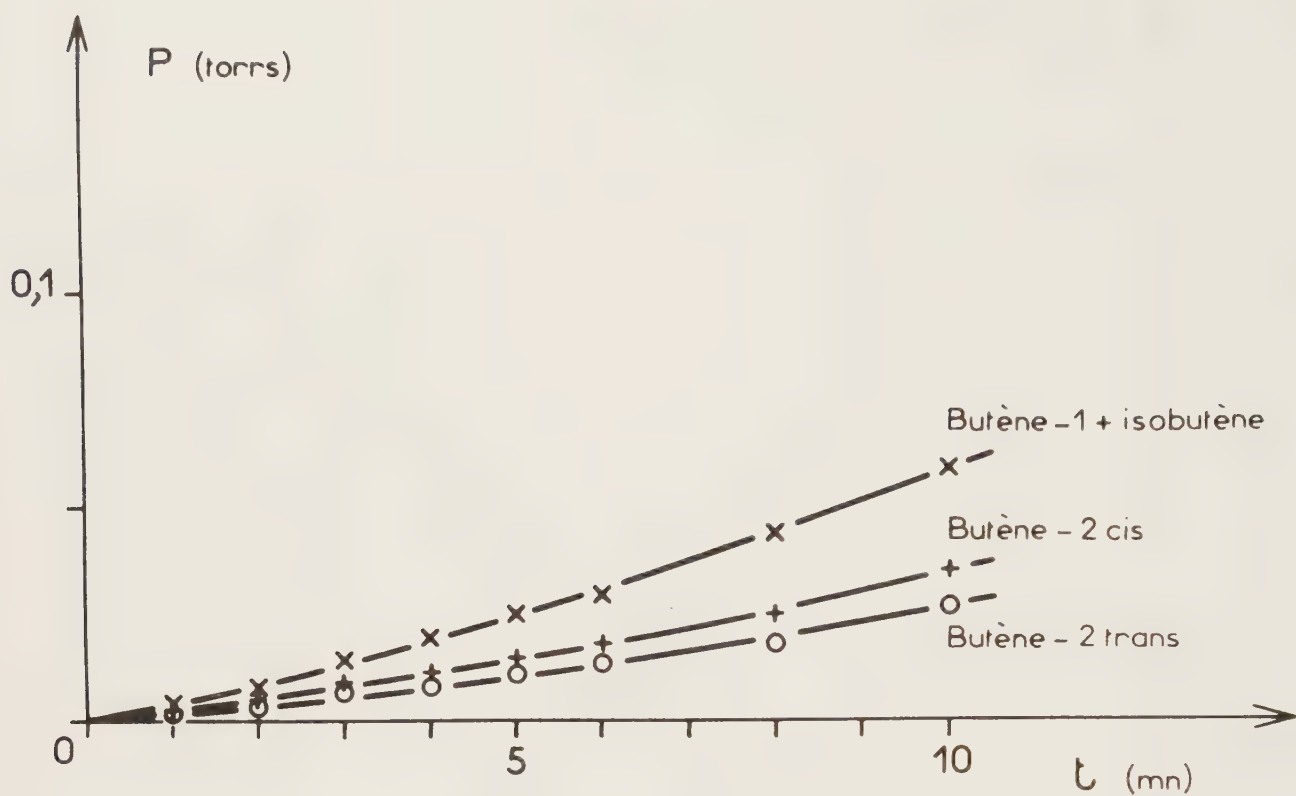


Figure 4

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation de produits mineurs

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^{\circ}\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

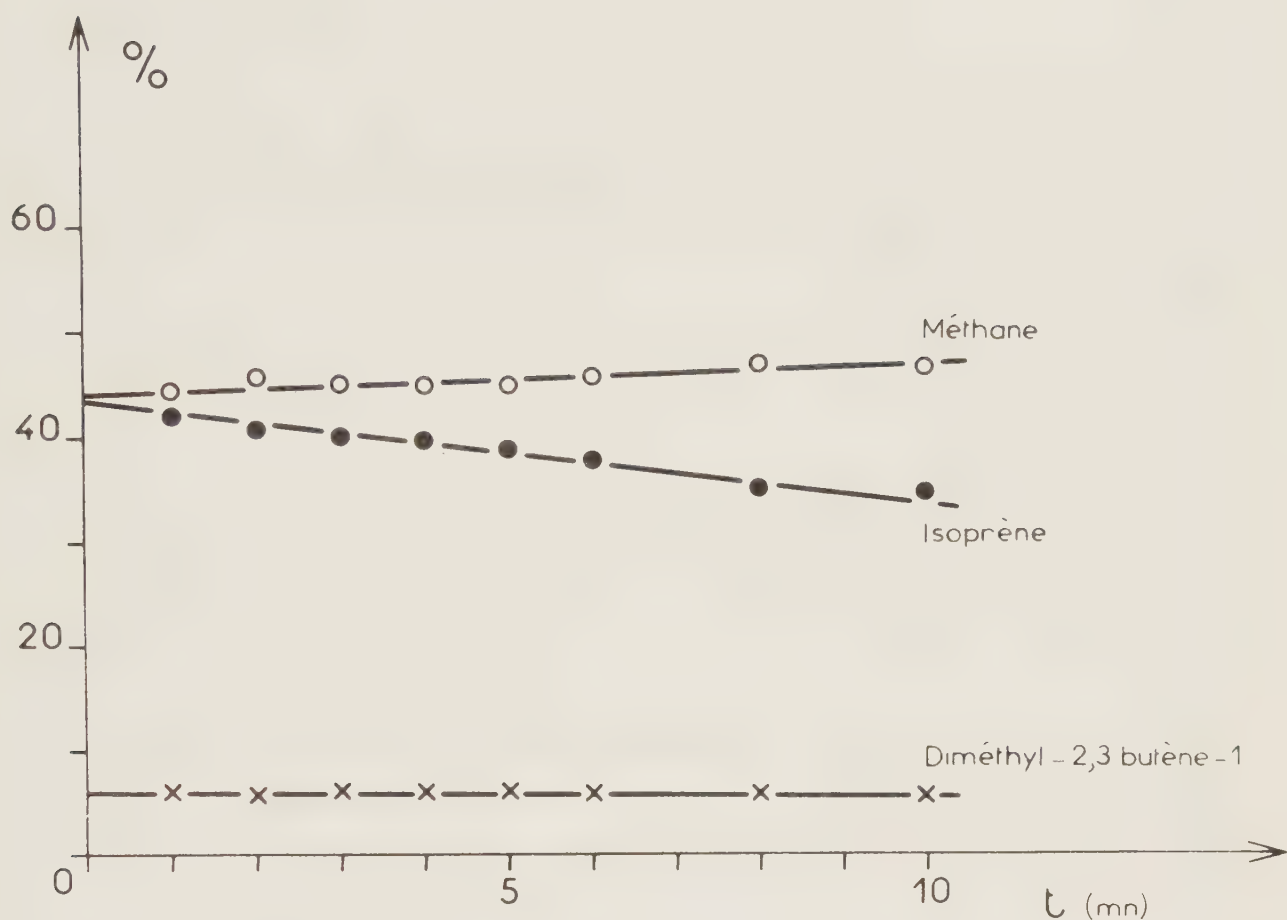


Figure 5

Composition des produits principaux de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis pur

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

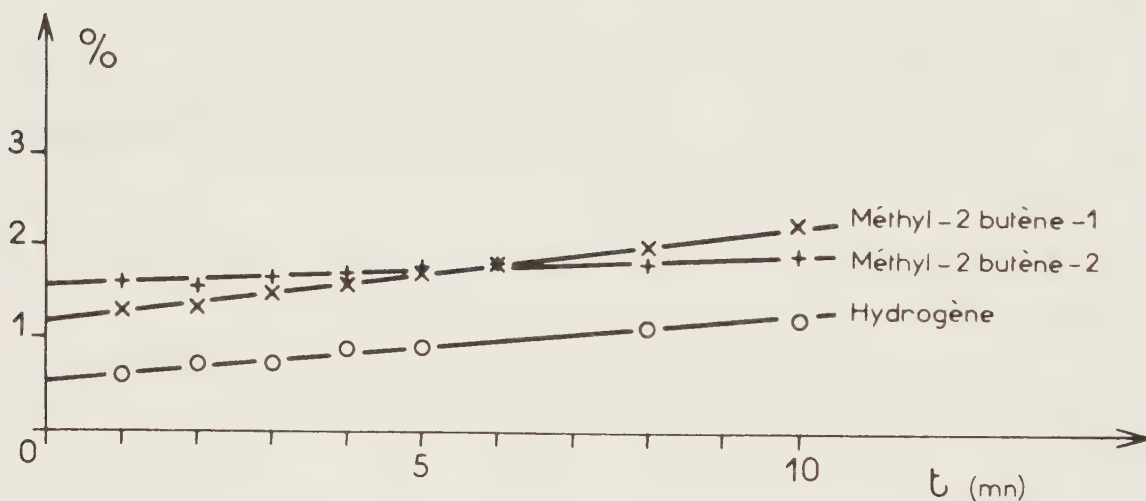
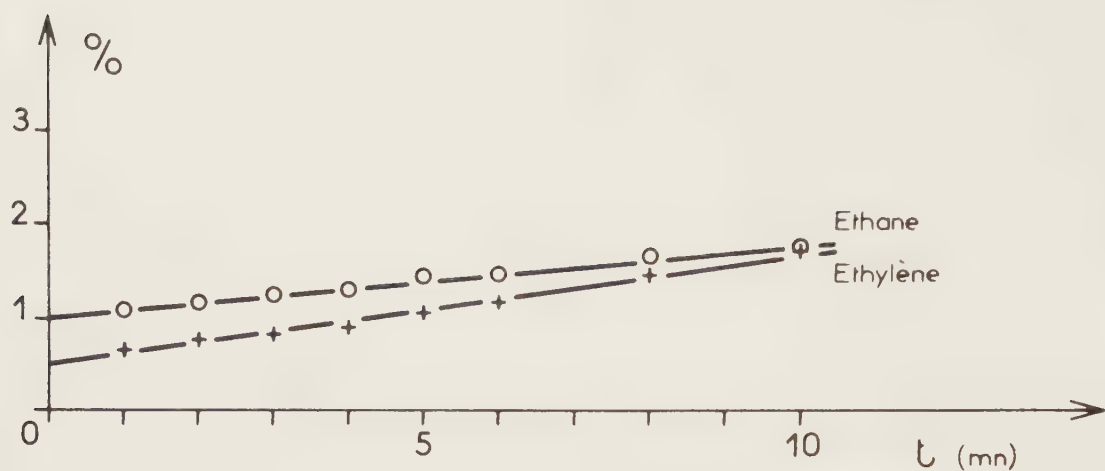


Figure 6

Composition de produits mineurs de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis pur

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

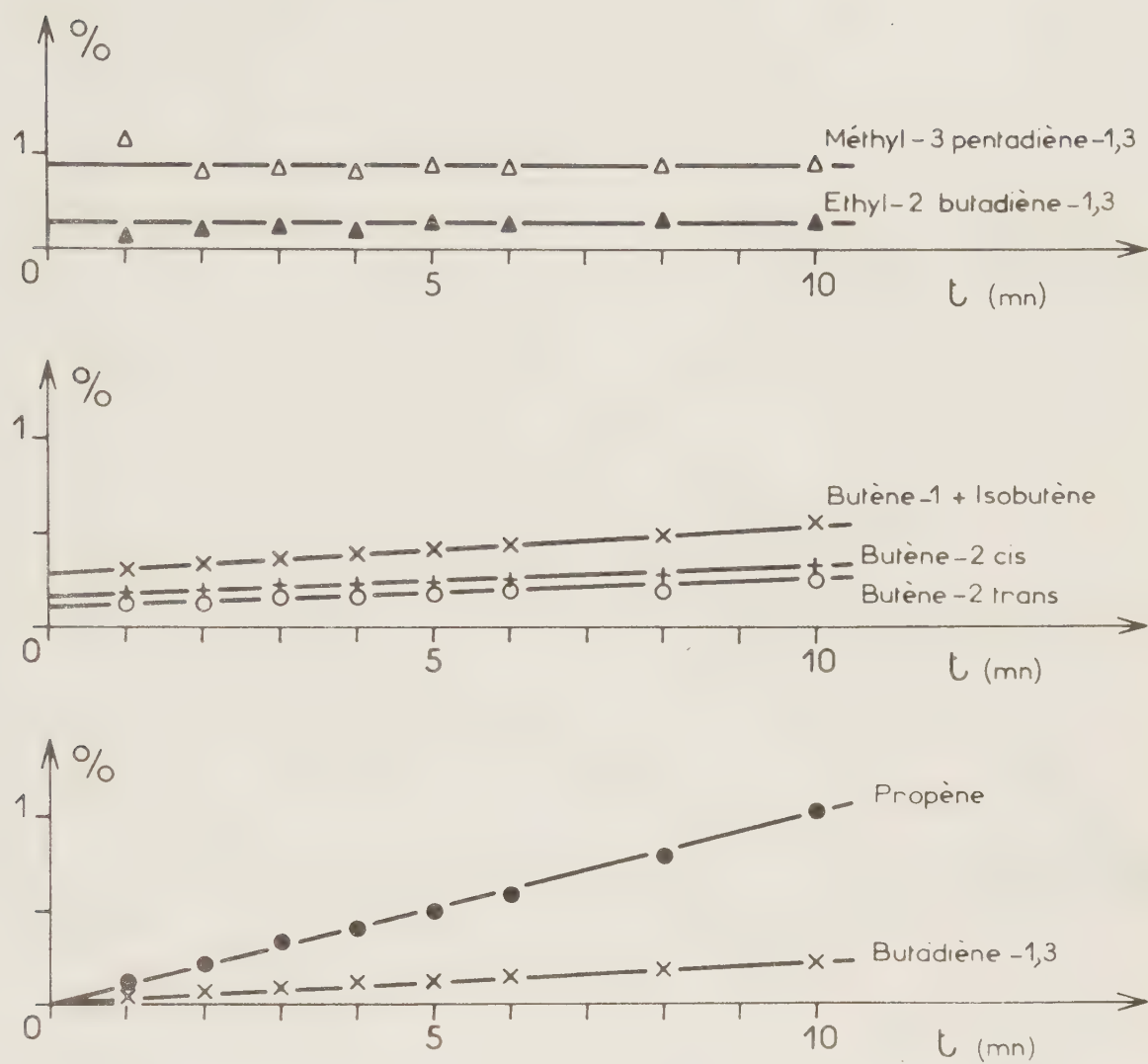


Figure 7

Composition de produits mineurs de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis pur (suite)

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ \text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

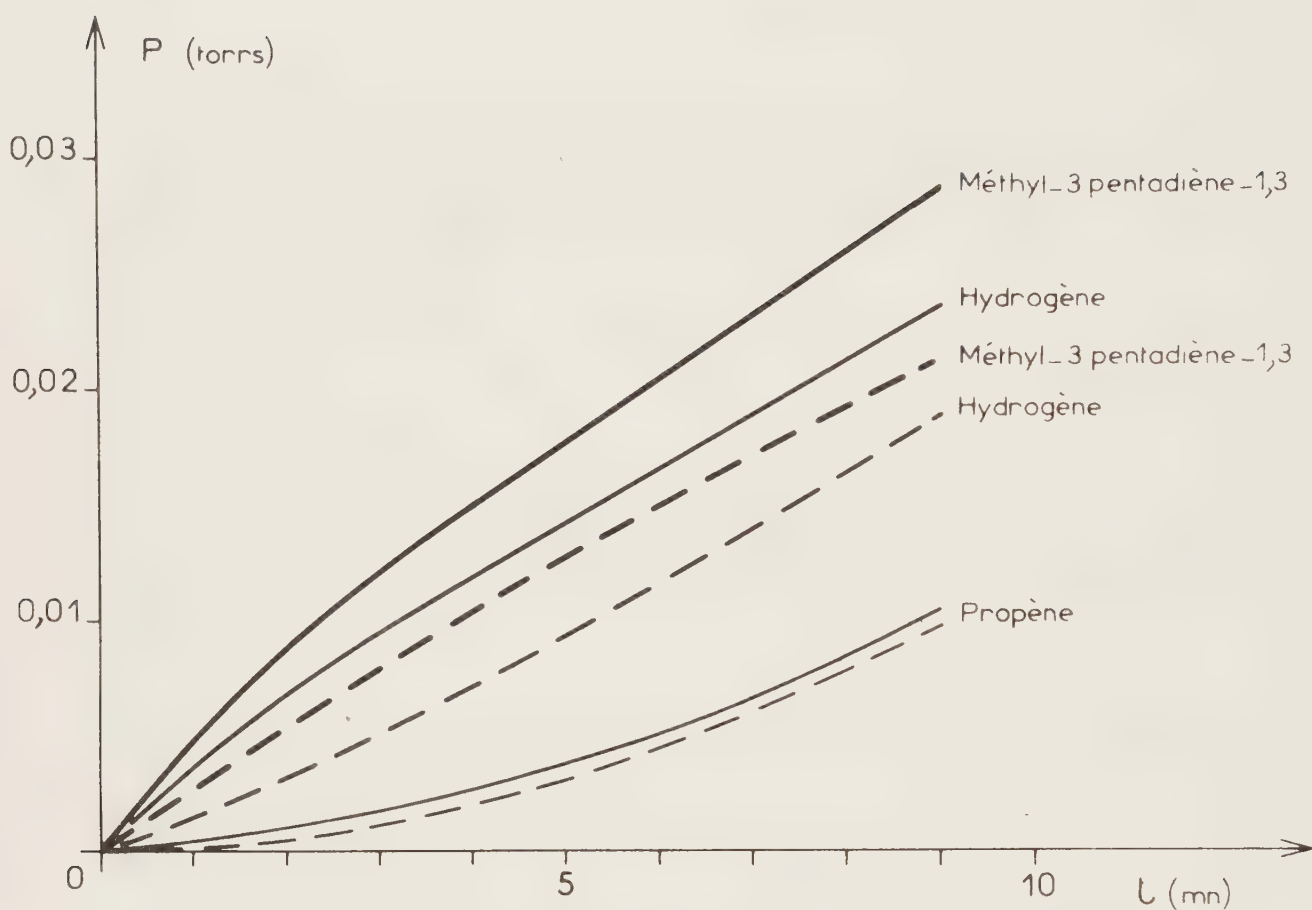


Figure 8

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation d'hydrogène et de méthyl-3 pentadiène-1,3

—— Réacteur en Pyrex, garni ( $s/v = 14 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité  
 - - - Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 450^\circ\text{C}$

$P_0 = 40 \text{ torrs}$

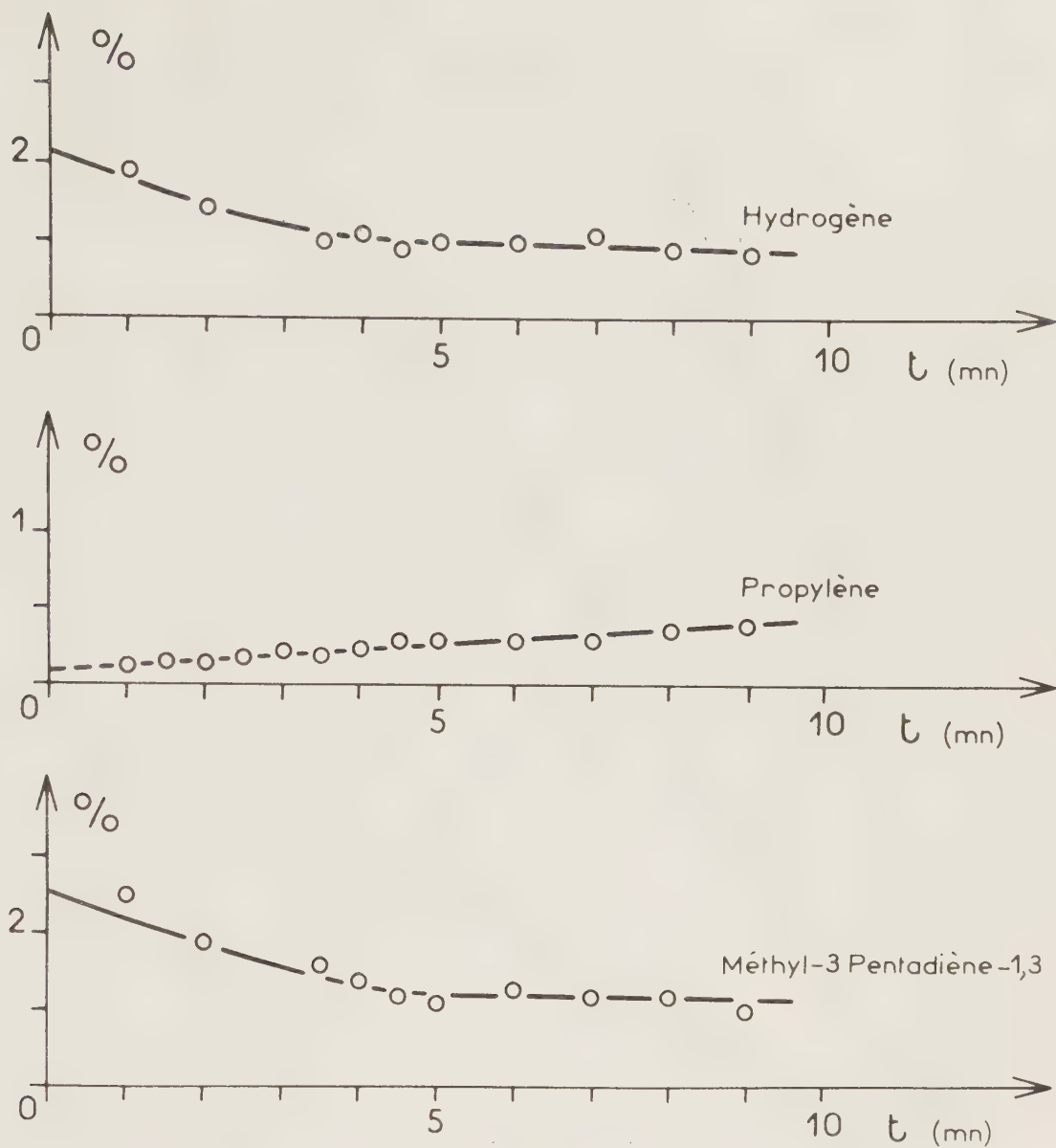


Figure 9

Composition de produits mineurs de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis :  
hydrogène, propène et méthyl-3 pentadiène-1,3

Réacteur en Pyrex, garni ( $s/v = 14 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 450^\circ\text{C}$

$P_0 = 40 \text{ torrs}$

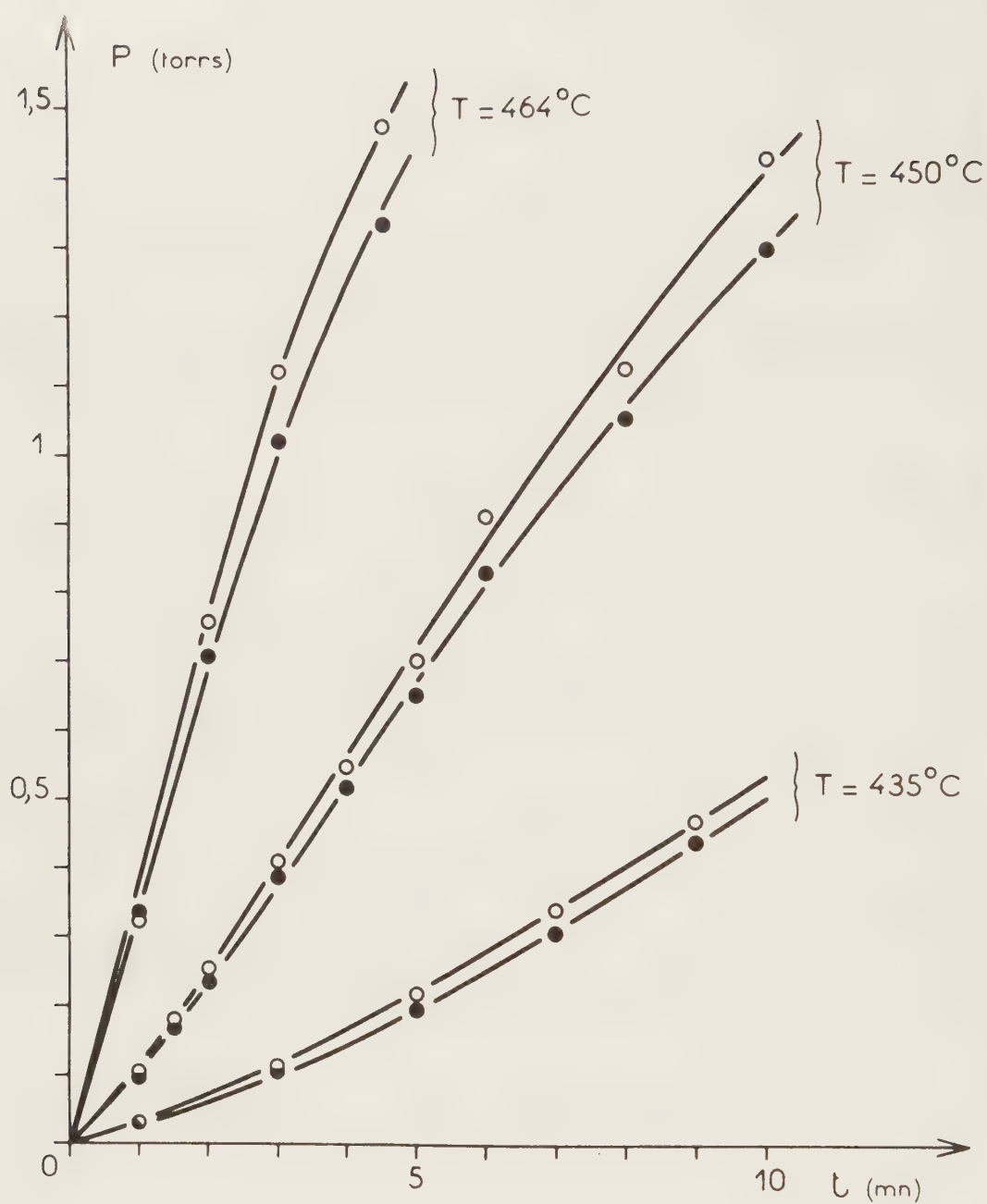


Figure 10

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* pur :  
formation des produits primaires principaux

Concentration initiale =  $C_0 = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ mole.ml}^{-1}$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

- Méthane
- Isoprène

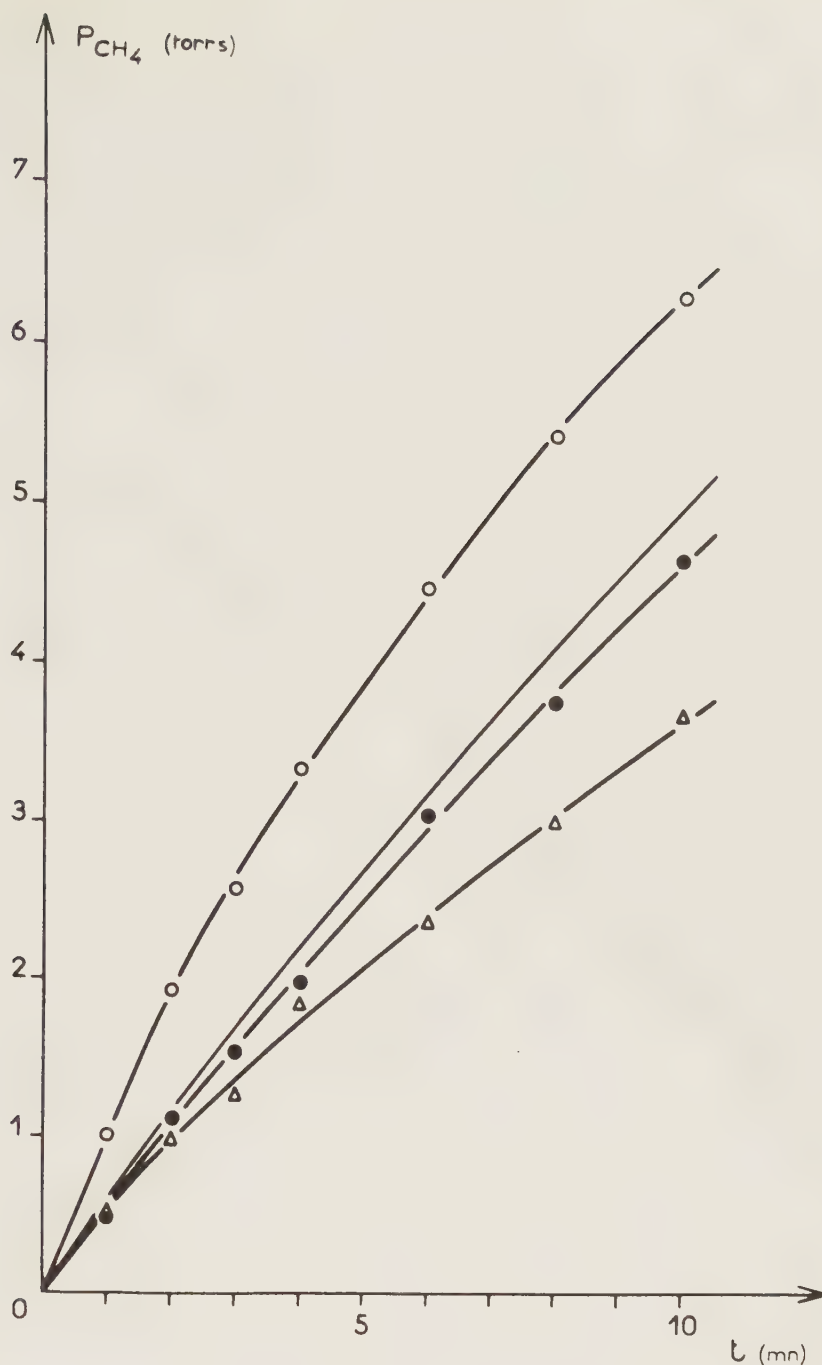


Figure 11

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation de méthane

- Réacteur non garni, non traité
- Réacteur non garni, traité puis conditionné par pyrolyse
- Δ Réacteur garni, traité puis conditionné par pyrolyse
- Réacteur garni, traité puis conditionné à l'oxygène

T = 472°C

P<sub>0</sub> = 41,3 torrs

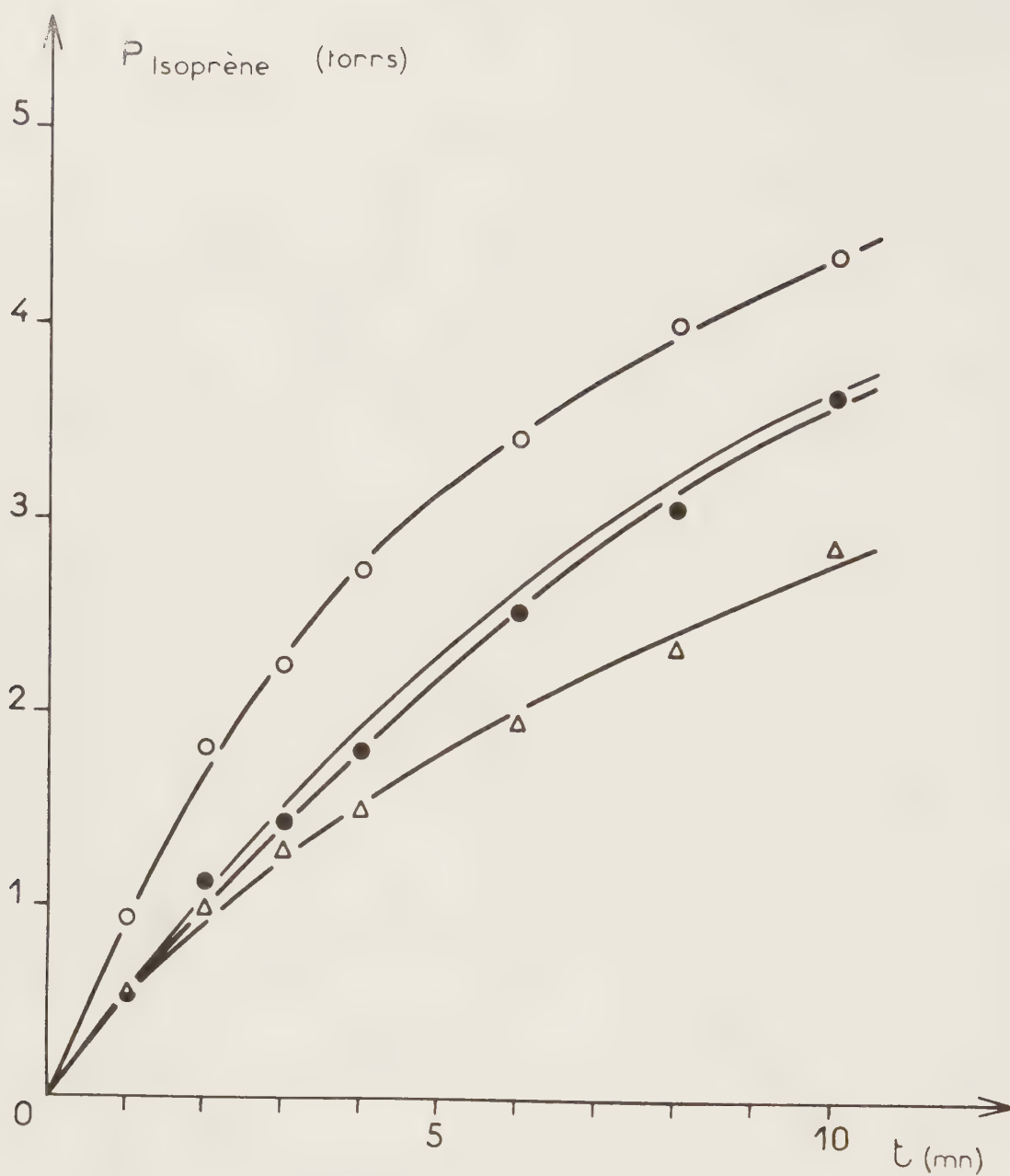


Figure 12

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation d'isoprène

- Réacteur non garni, non traité
- Réacteur non garni, traité puis conditionné par pyrolyse
- Δ Réacteur garni, traité puis conditionné par pyrolyse
- Réacteur garni, traité puis conditionné à l'oxygène

$T = 472^{\circ}\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

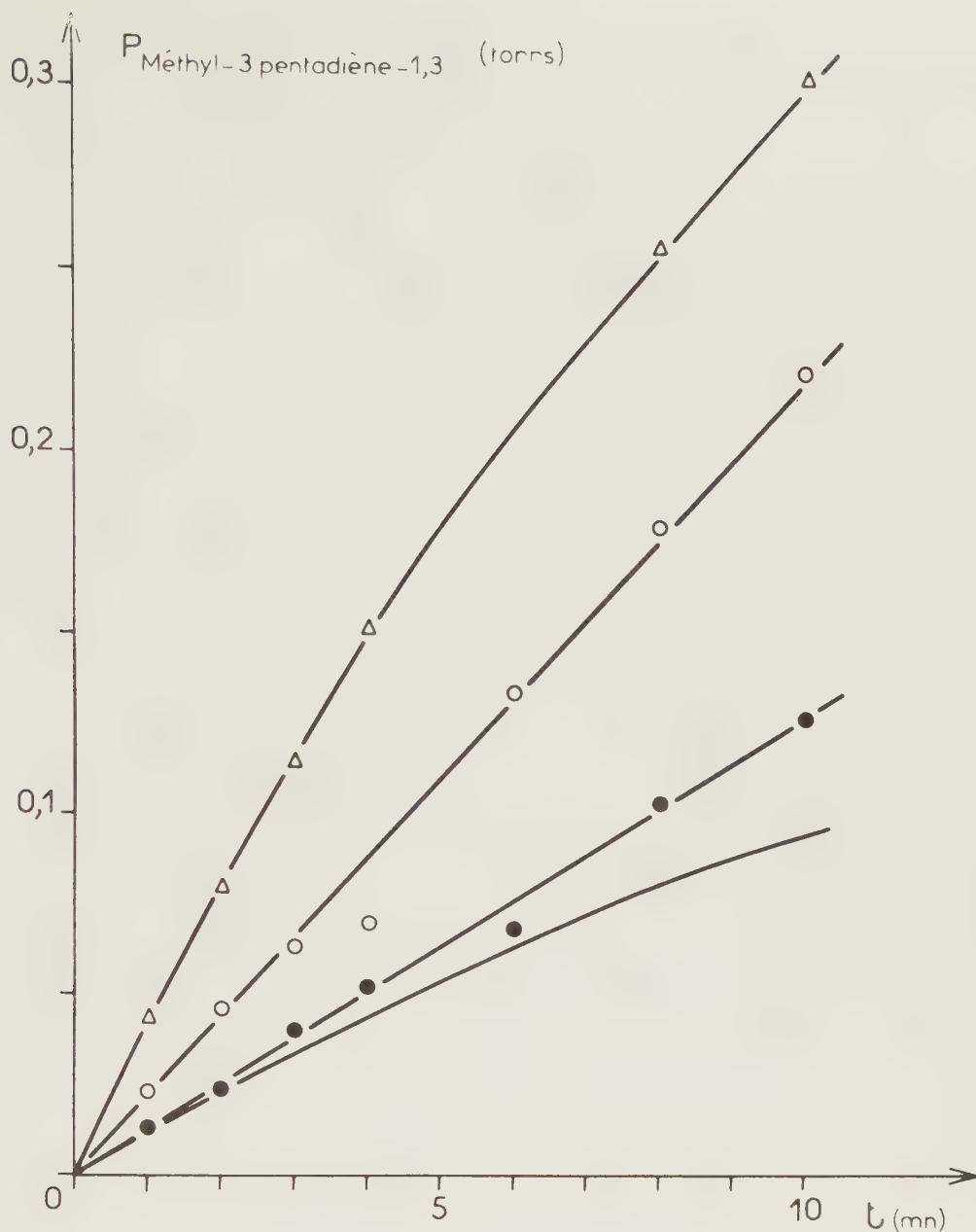


Figure 13

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
formation de méthyl-3 pentadiène-1,3

- Réacteur non garni, non traité
- Réacteur non garni, traité puis conditionné par pyrolyse
- △ Réacteur garni, traité puis conditionné par pyrolyse
- Réacteur garni, traité puis conditionné à l'oxygène

$T = 472^{\circ}\text{C}$

$P_0 = 41,3 \text{ torrs}$

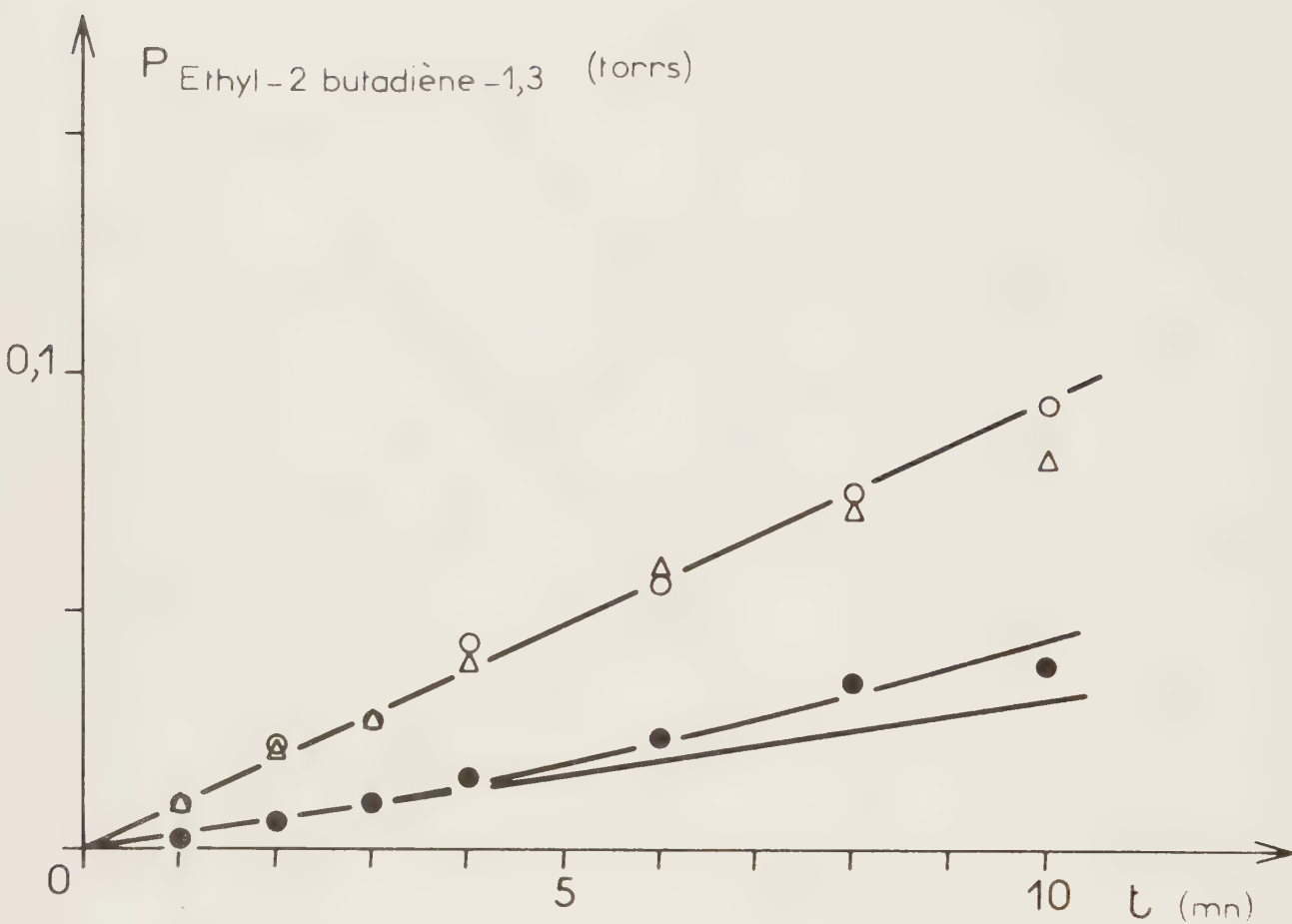


Figure 14

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* pur :  
formation d'éthyl-2 butadiène-1,3

— Réacteur non garni, non traité

● Réacteur non garni, traité puis conditionné par pyrolyse

△ Réacteur garni, traité puis conditionné par pyrolyse

○ Réacteur garni, traité puis conditionné à l'oxygène

$T = 472^{\circ}\text{C}$

$P_0 = 41,3$  torrs

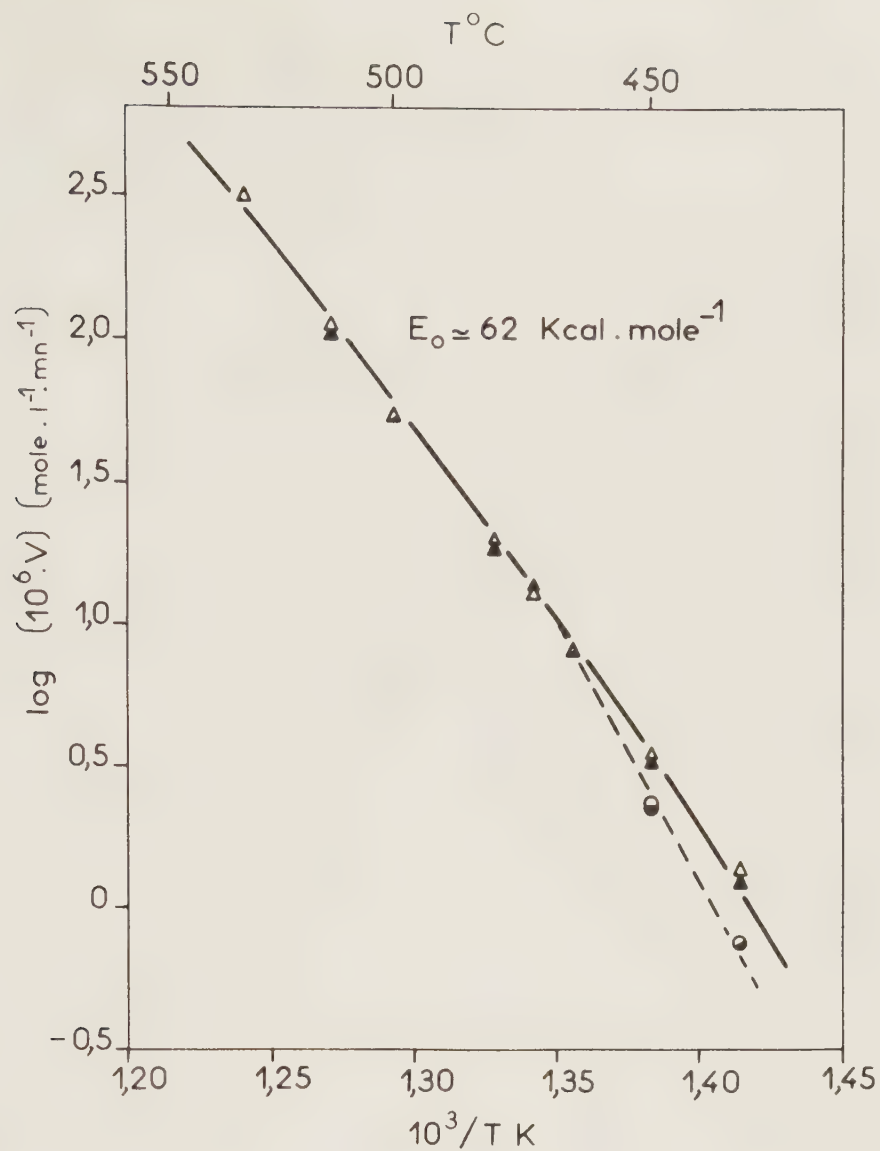


Figure 15

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
influence de la température sur la vitesse de formation  
de méthane et d'isoprène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$C_0 = 0,89.10^{-6} \text{ mole.ml}^{-1}$$

|                  | Méthane | Isoprène |
|------------------|---------|----------|
| Vitesse initiale | ○       | ●        |
| Vitesse maximale | Δ       | ▲        |

Courbe théorique — (cf. 1ère partie, chapitre II ; III,B,1,b)

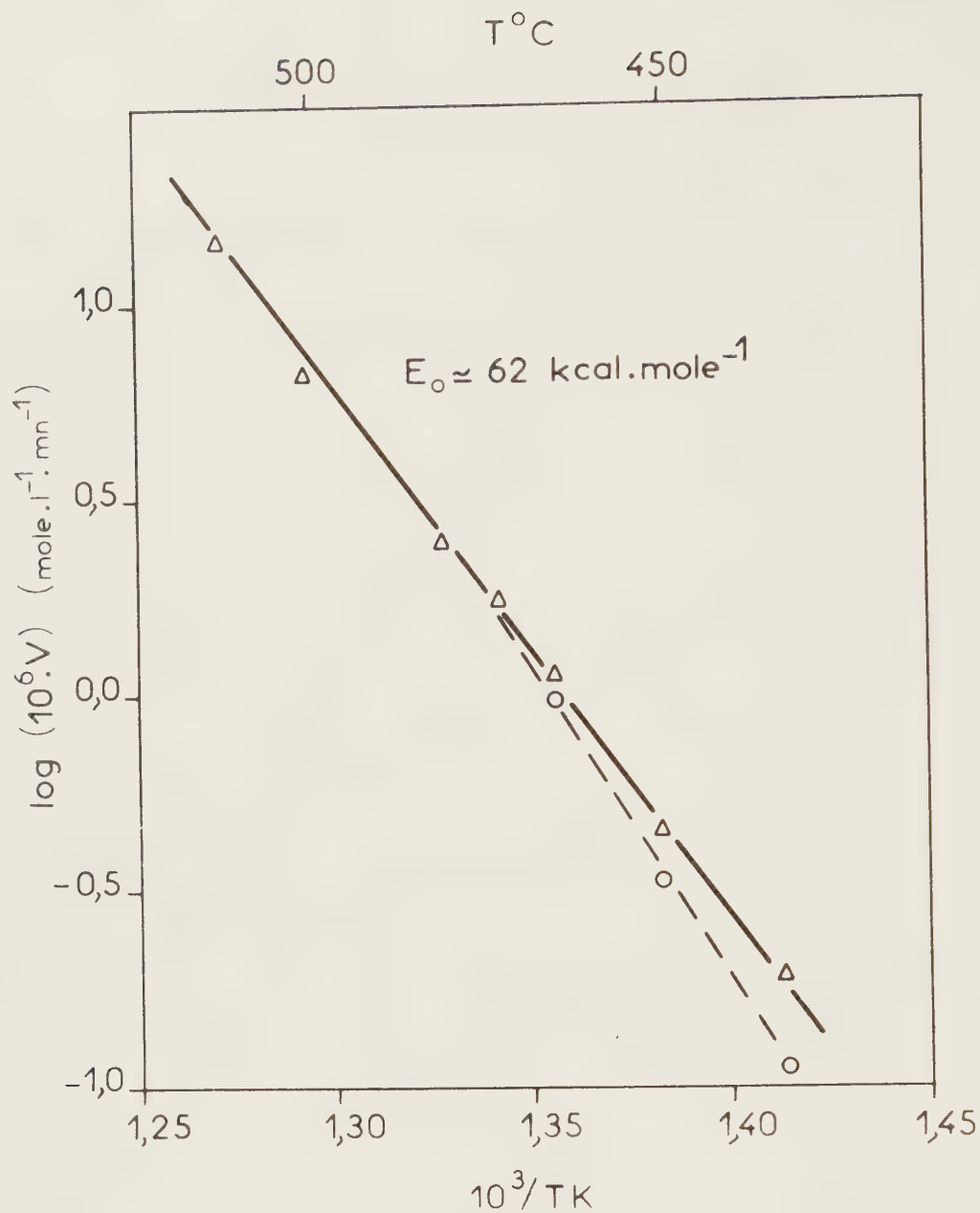


Figure 16

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
influence de la température sur la vitesse de formation  
de diméthyl-2,3 butène-1

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$C_0 = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ mole.ml}^{-1}$$

$\circ$  Vitesse initiale

$\Delta$  Vitesse maximale

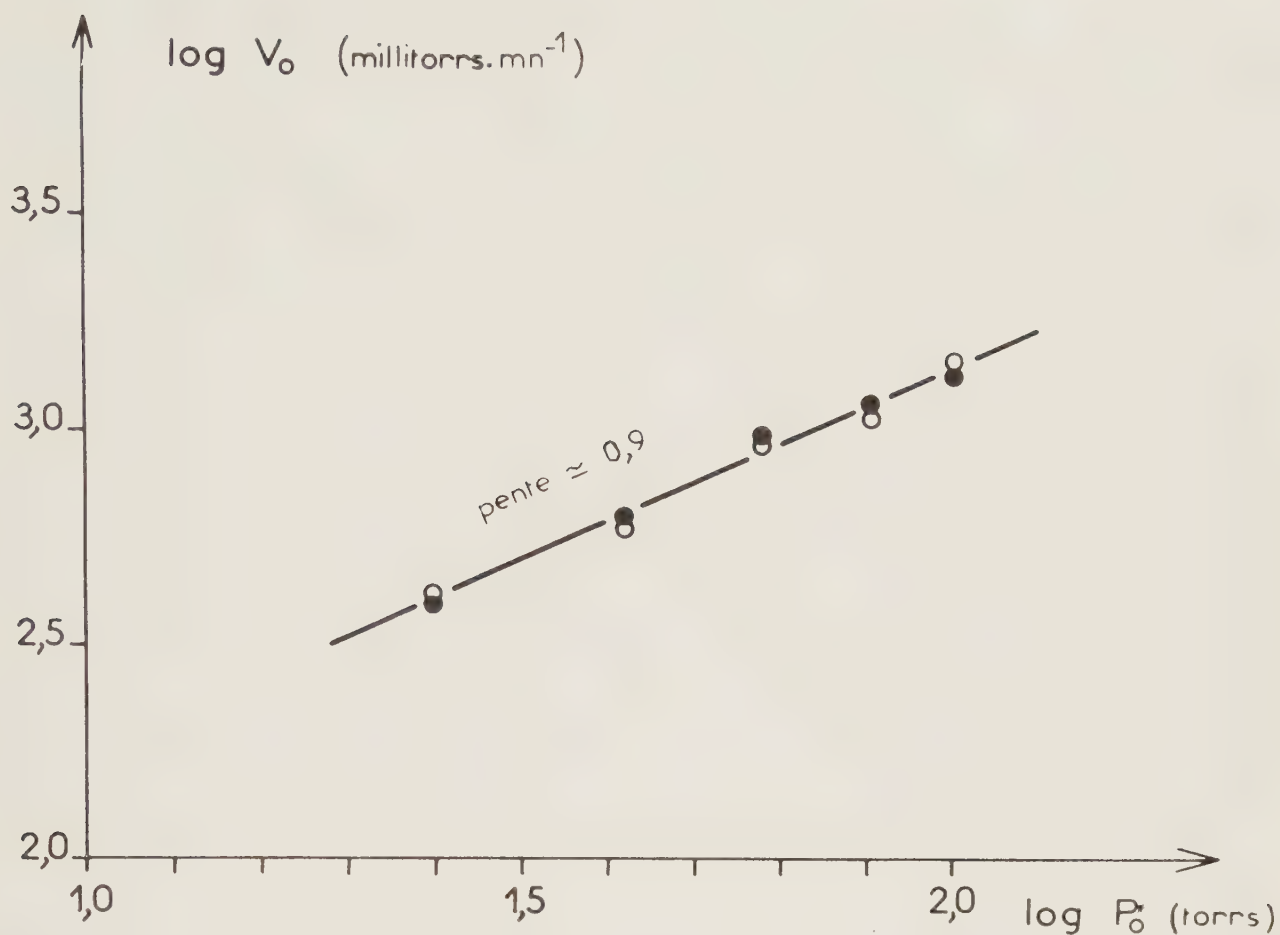


Figure 17

*Influence de la pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis  
sur la vitesse initiale de formation des produits  
de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis :*  
○ méthane ; ● isoprène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

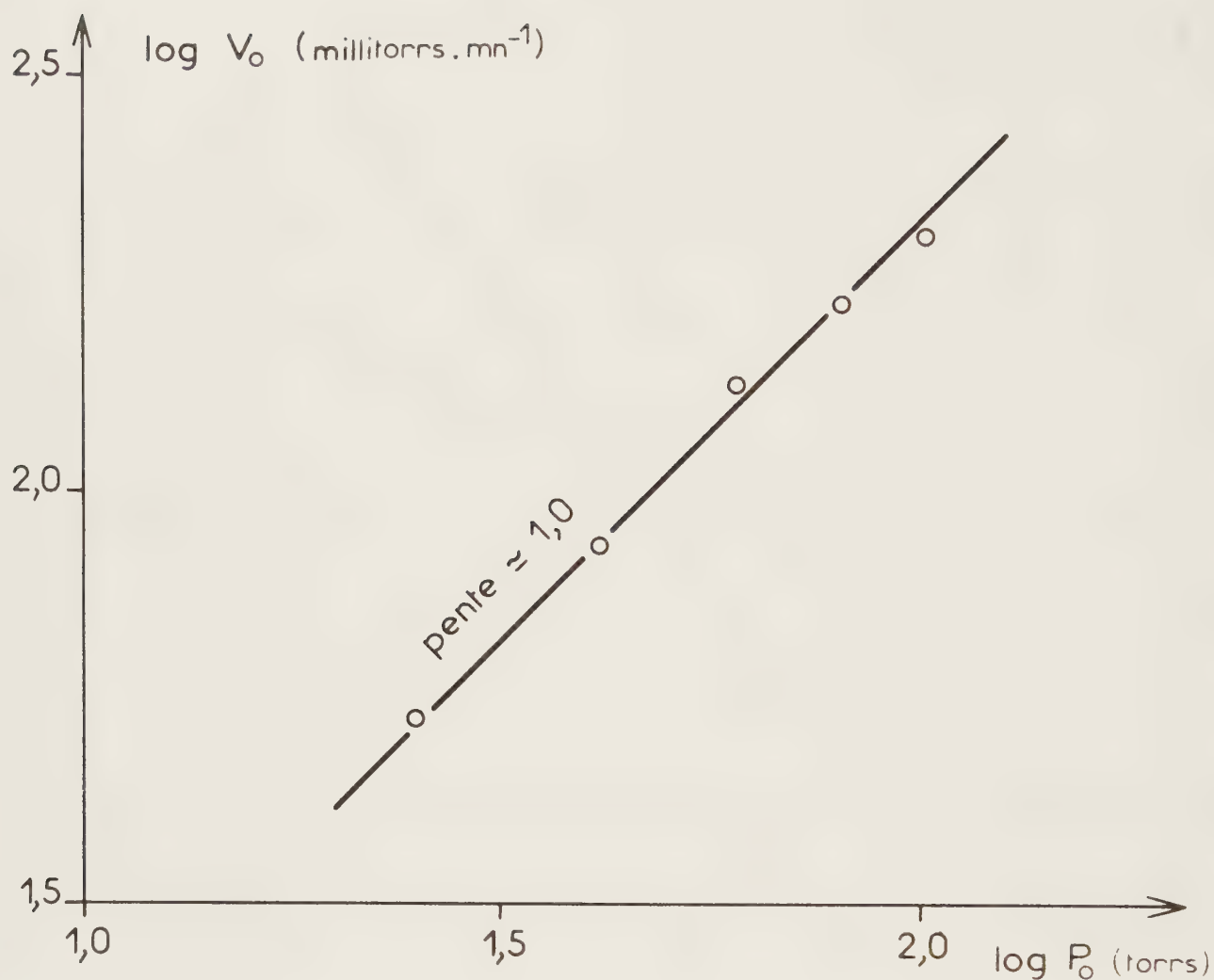


Figure 18

*Influence de la pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis  
sur la vitesse initiale de formation des produits  
de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis :  
diméthyl-2,3 butène-1*

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

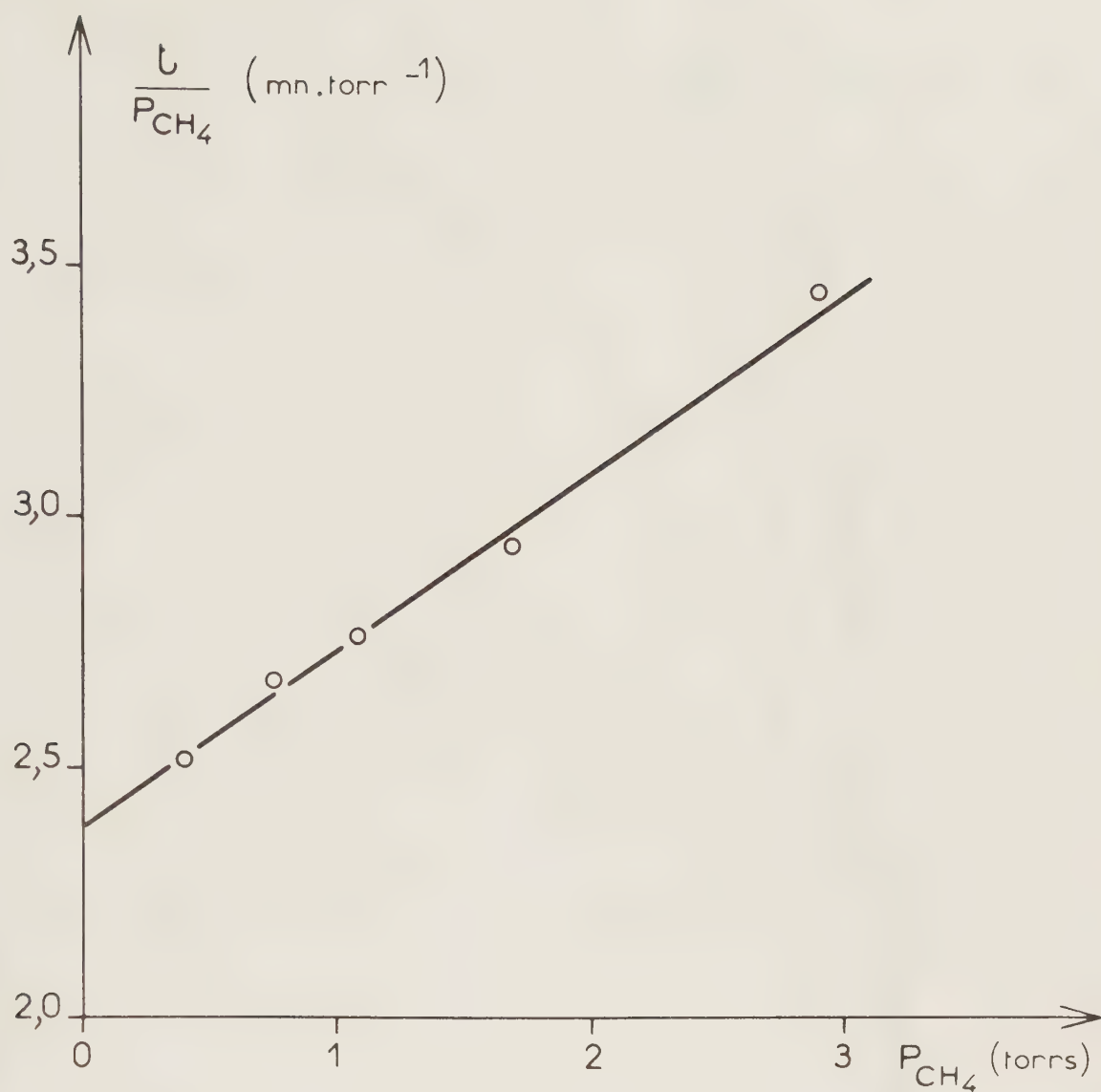


Figure 19

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* pur :  
 détermination de la vitesse initiale de formation du méthane  
 par extrapolation graphique de l'inverse  
 de la vitesse moyenne ( $t/P_{CH_4}$ ) en fonction de  $P_{CH_4}$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

$P_0 = 25 \text{ torrs}$

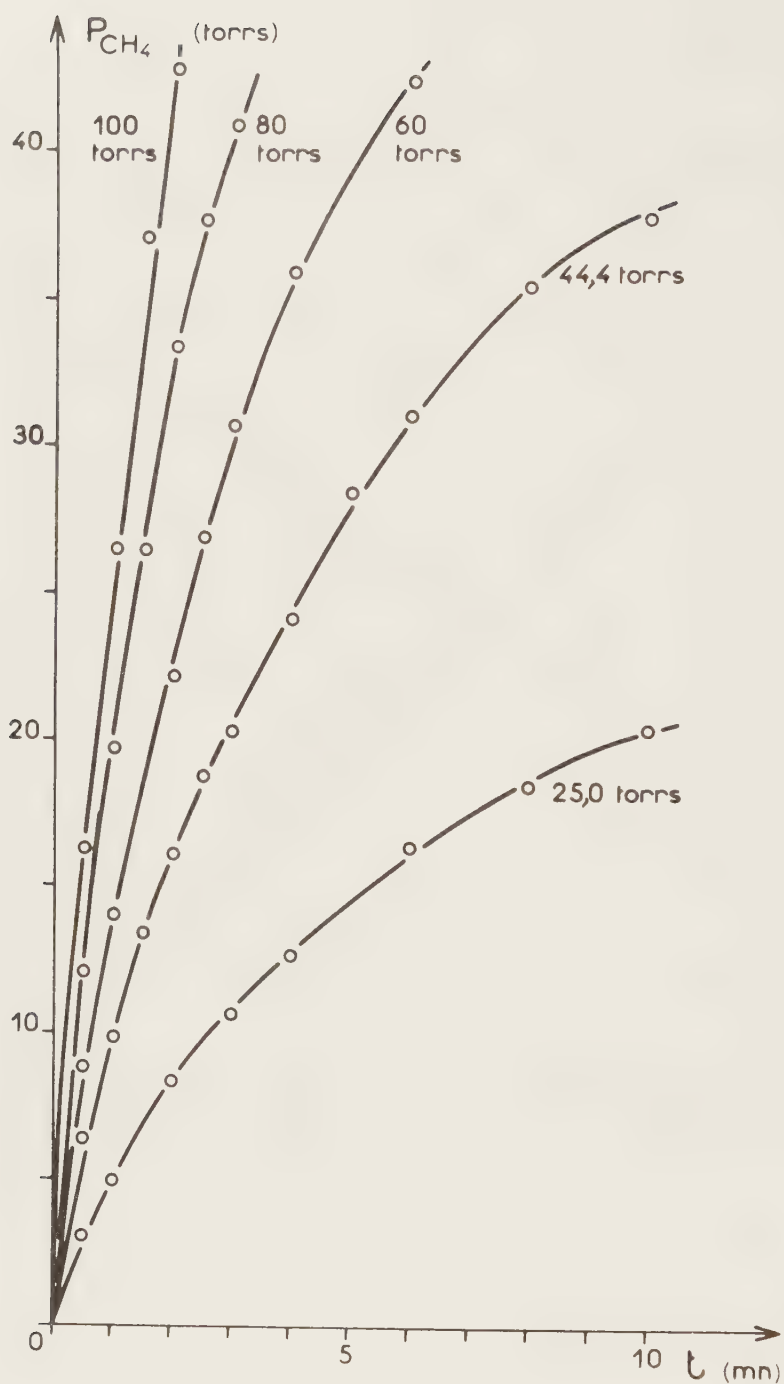


Figure 20

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* pur :  
formation de méthane pour différentes valeurs  
de la pression initiale d'oléfine

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 530^\circ\text{C}$

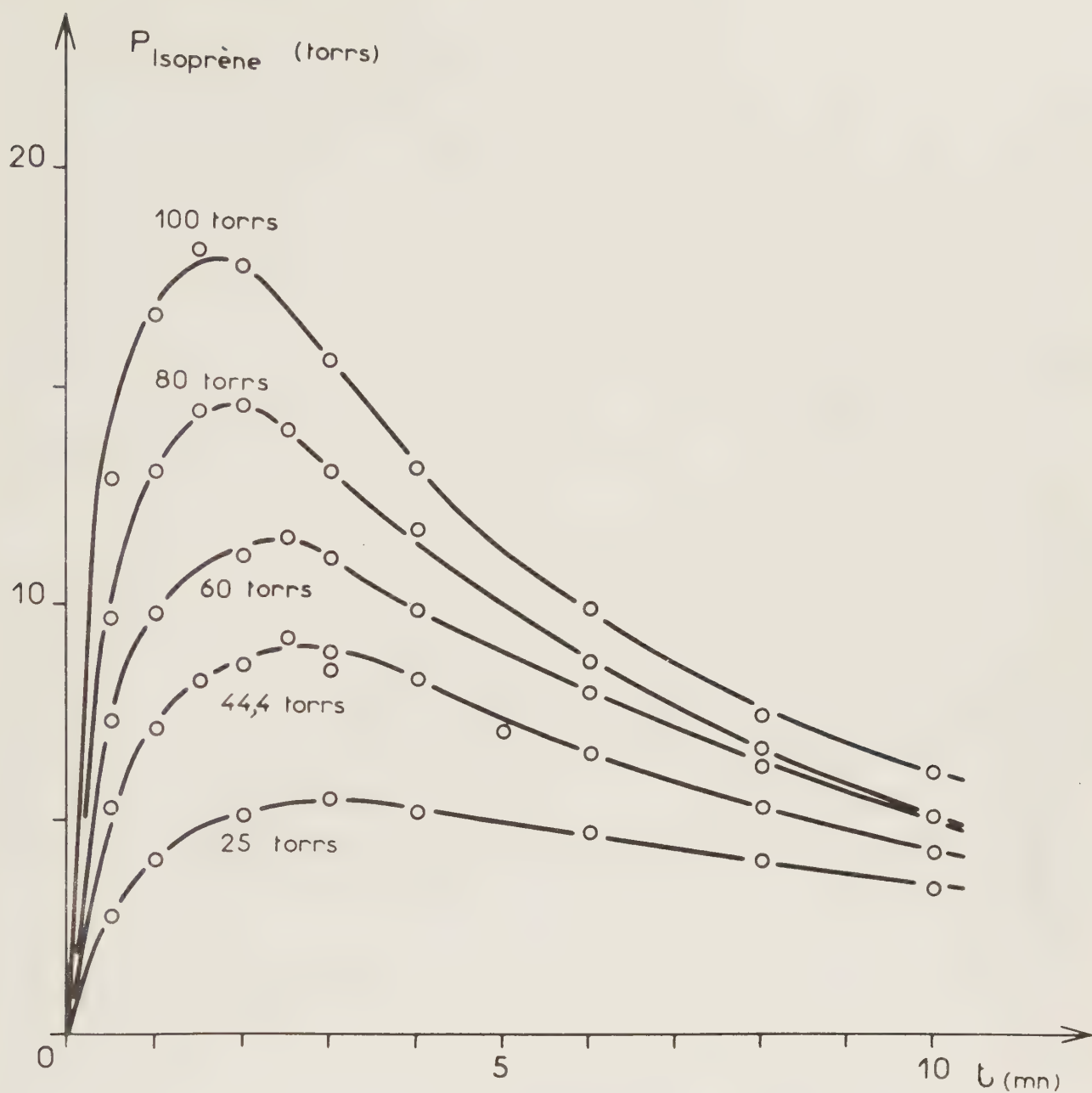


Figure 21

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* pur :  
formation d'isoprène pour différentes valeurs  
de la pression initiale d'oléfine

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 530^{\circ}\text{C}$

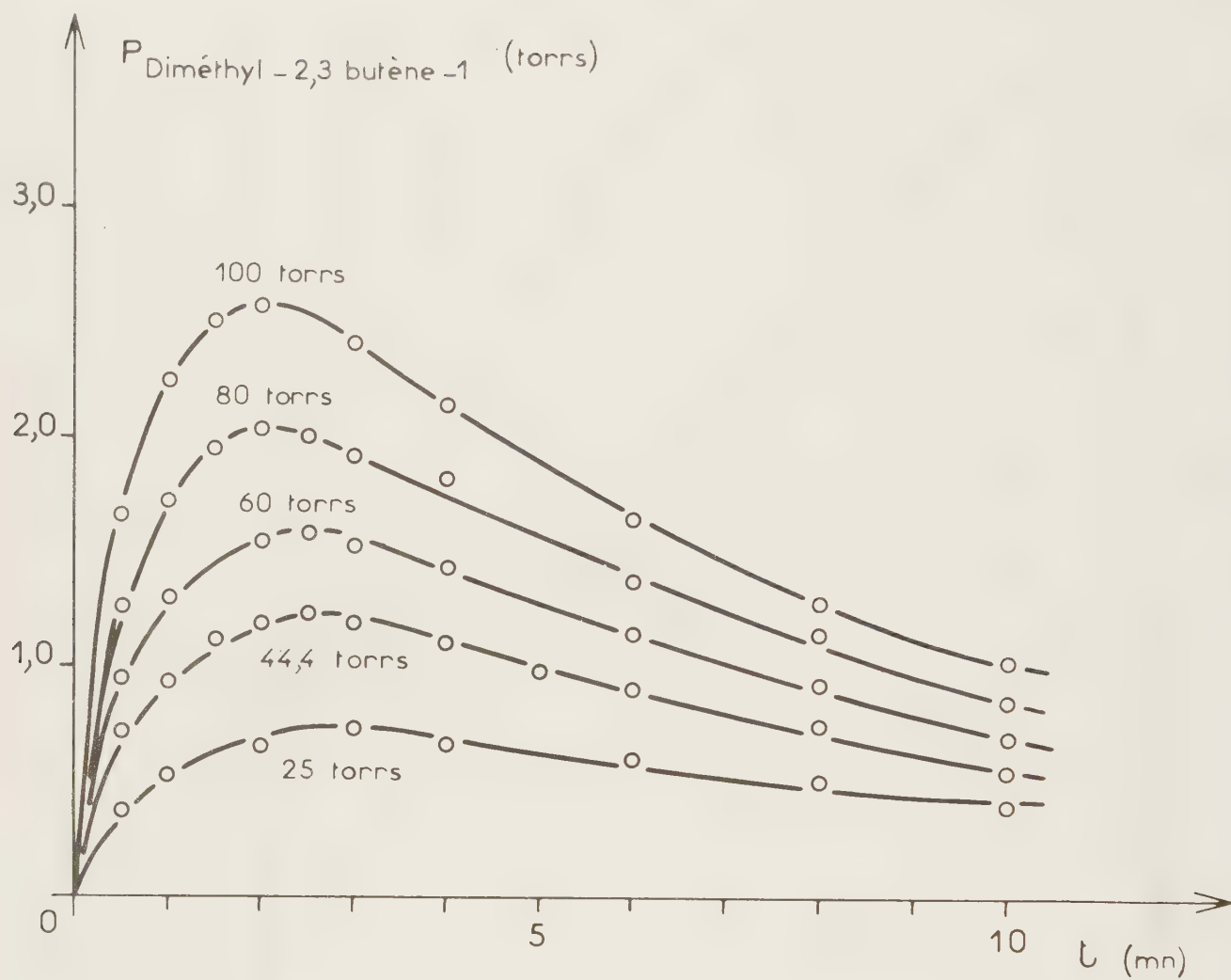


Figure 22

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* pur :  
formation de diméthyl-2,3 butène-1 pour différentes valeurs  
de la pression initiale d'oléfine

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 530^\circ\text{C}$

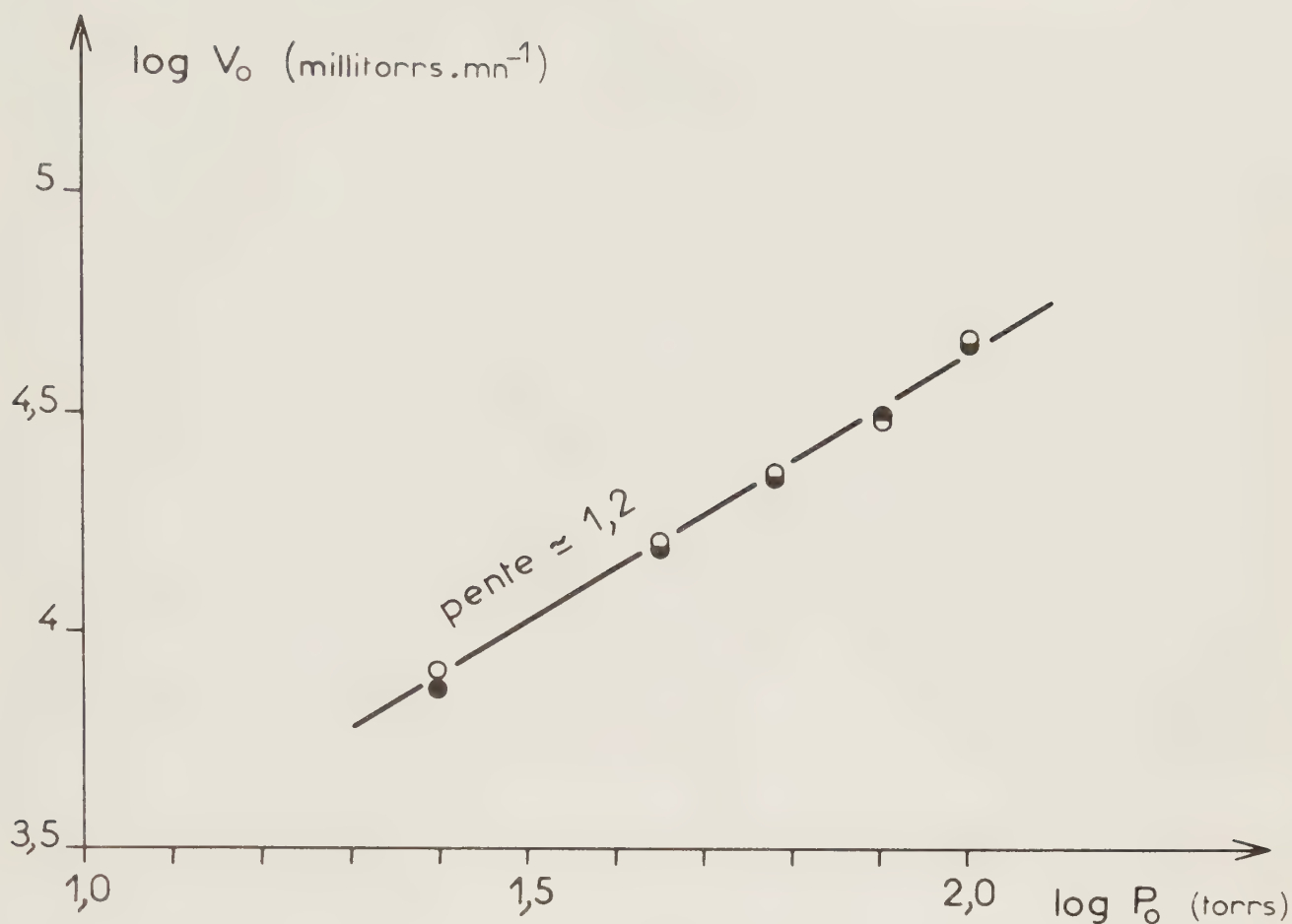


Figure 23

*Influence de la pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis  
sur la vitesse initiale de formation des produits  
de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis :*

○ méthane ; ● isoprène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 530^\circ\text{C}$

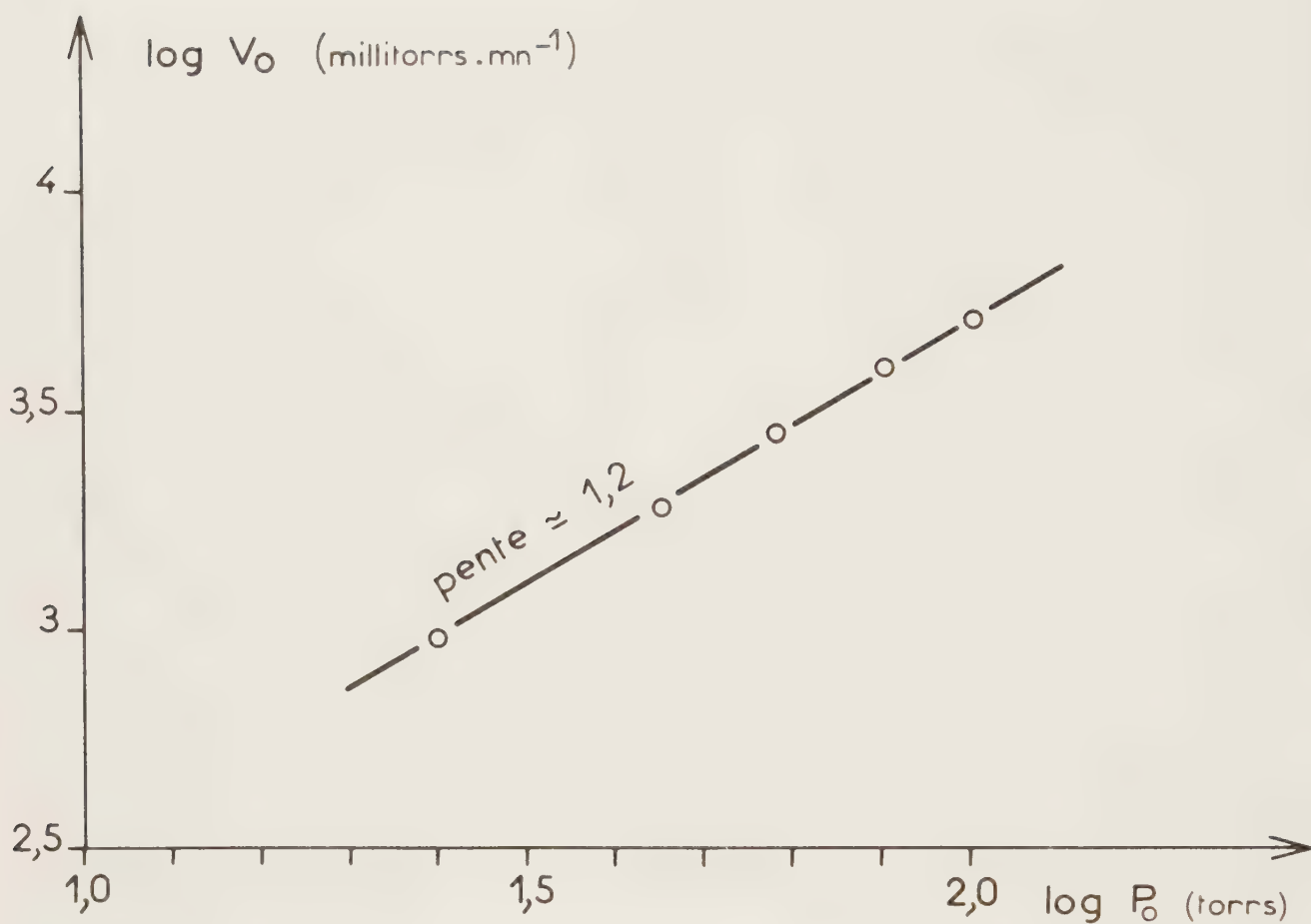


Figure 24

*Influence de la pression initiale de méthyl-3 pentène-2 cis  
sur la vitesse initiale de formation des produits  
de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis :  
diméthyl-2,3 butène-1*

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 530^\circ\text{C}$

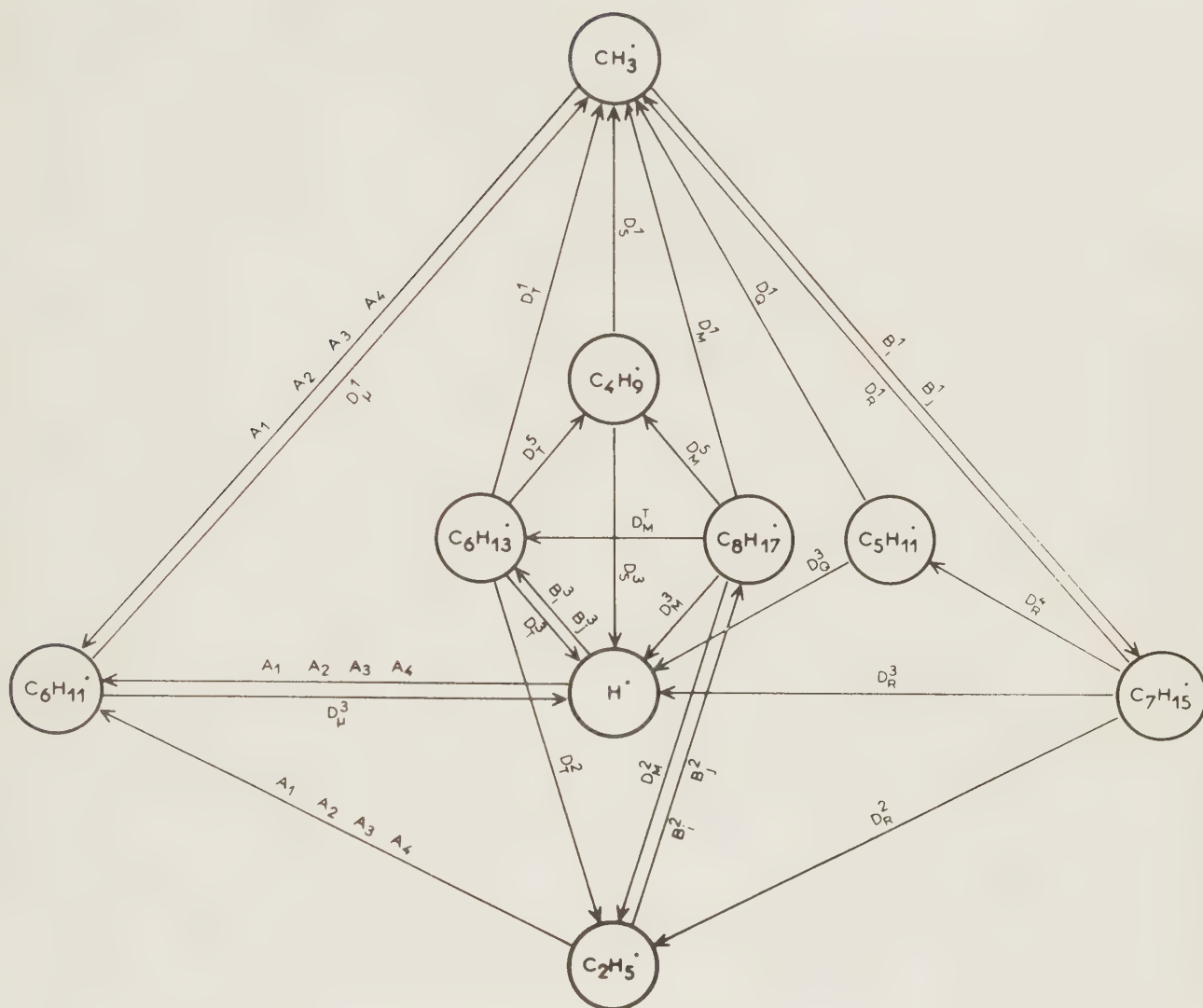


Figure 25

Schéma récapitulatif des processus de propagation susceptibles de rendre compte des stoechiométries de la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis

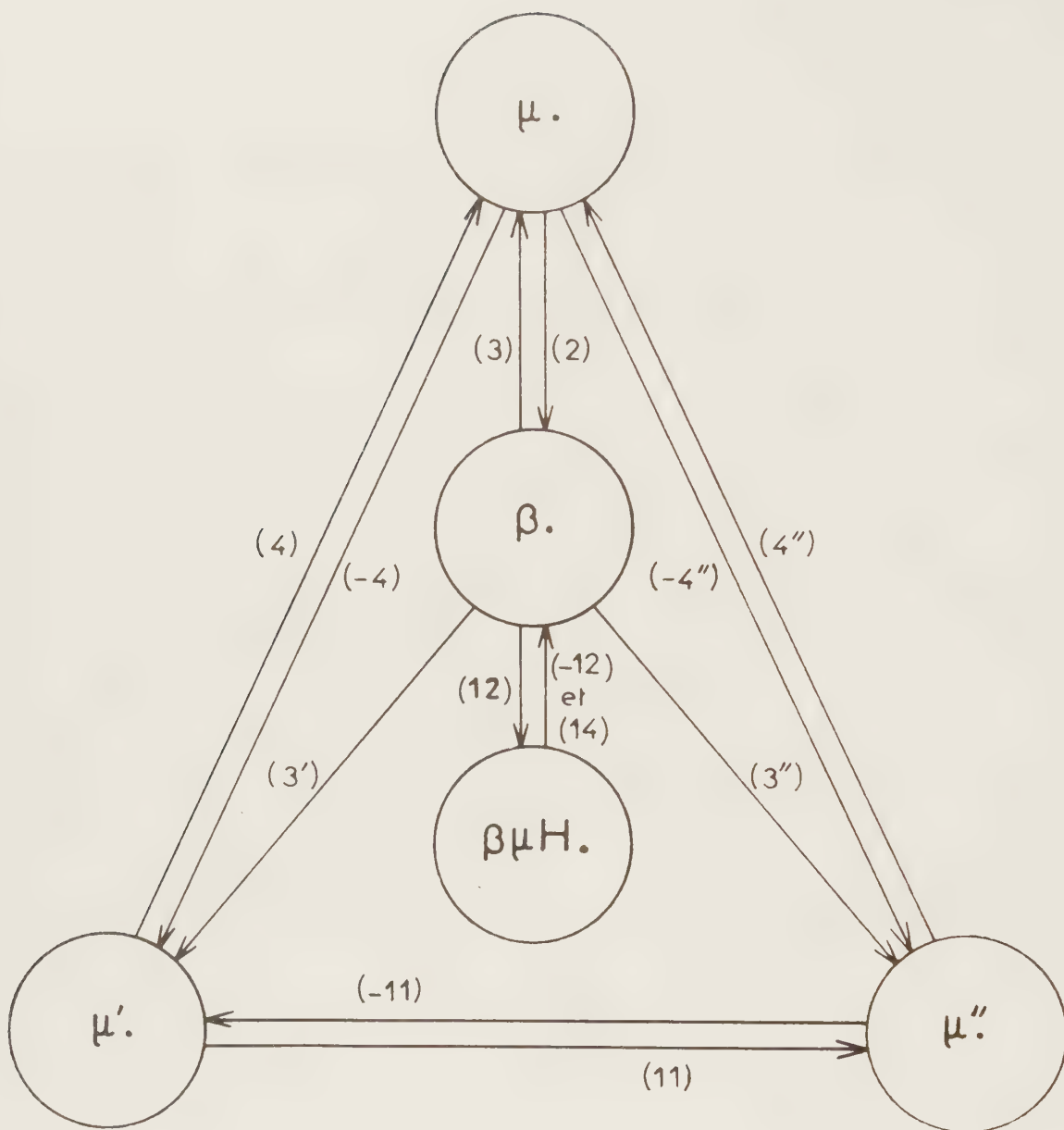
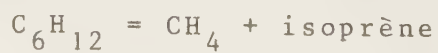


Figure 26

*Schéma récapitulatif des processus de propagation  
qui rendent compte des stoechiométries :*



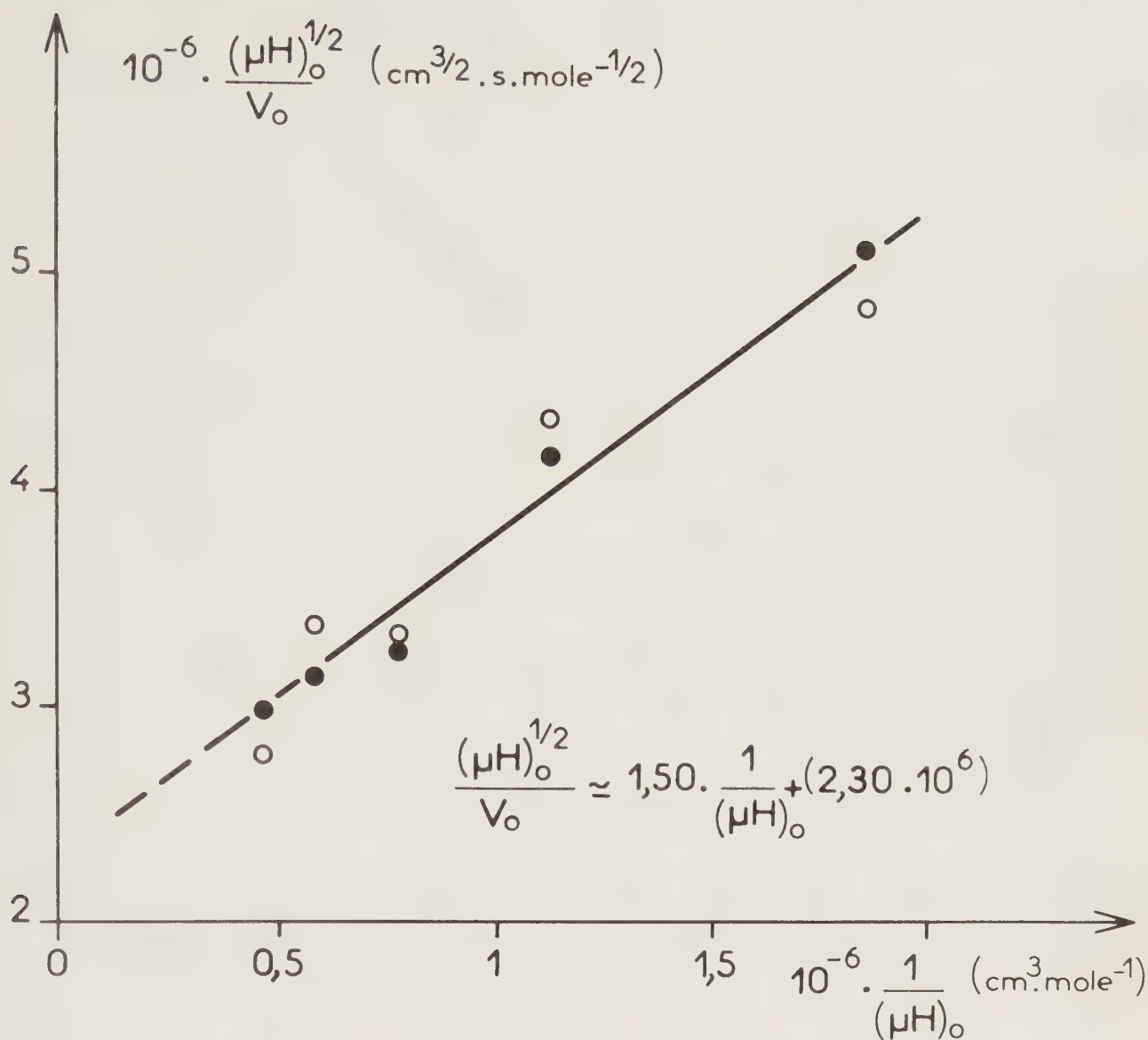


Figure 27

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
 Variations du rapport  $(\mu H)_o^{1/2}/V_o$  de la racine carrée  
 de la concentration initiale de méthyl-3 pentène-2 cis  
 à la vitesse initiale de formation de méthane (○)  
 ou d'isoprène (●), en fonction de  $1/(\mu H)_o$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$

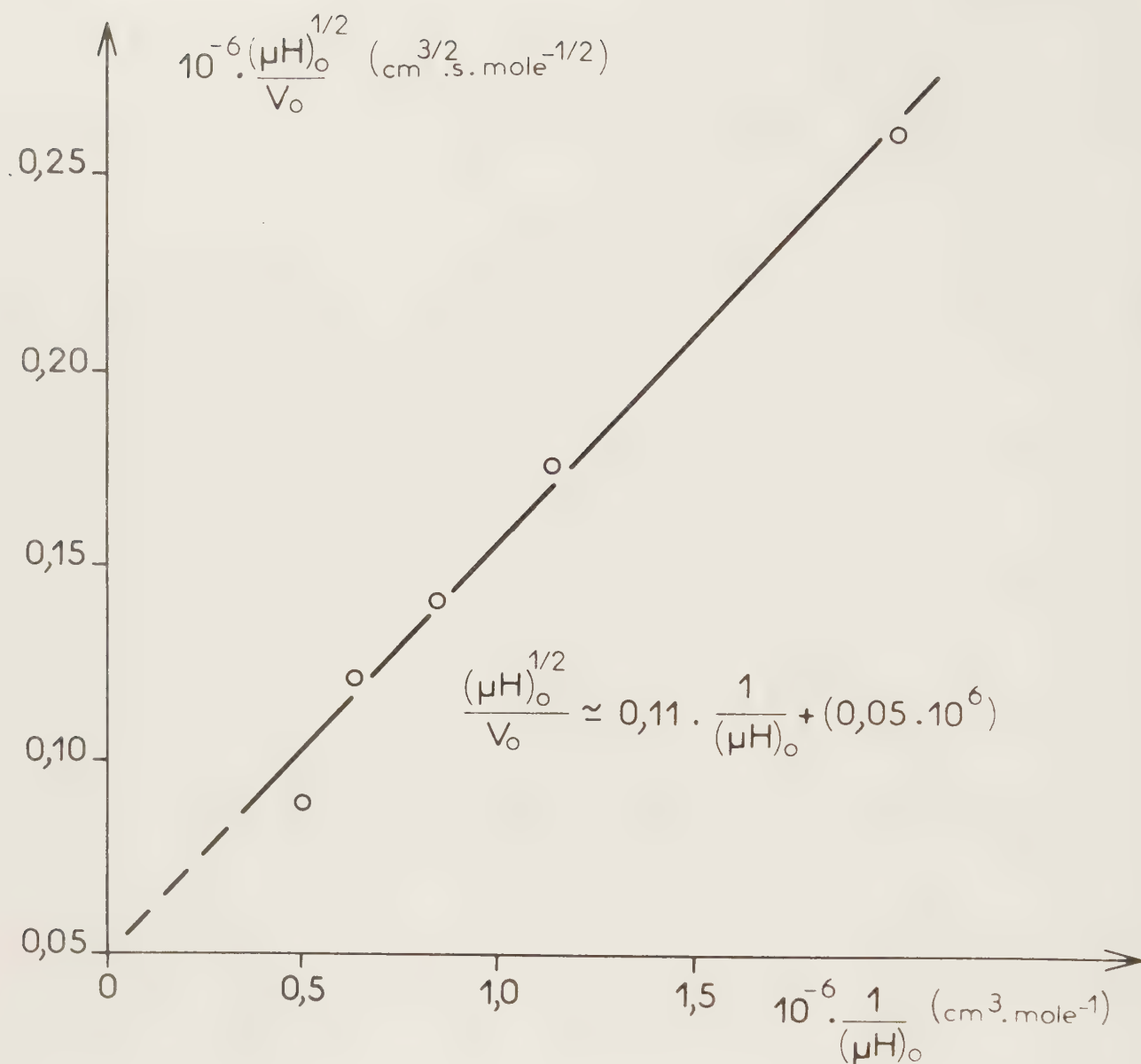


Figure 28

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
 Variations du rapport  $(\mu H)_0^{1/2}/V_0$  de la racine carrée  
 de la concentration initiale de méthyl-3 pentène-2 cis  
 à la vitesse initiale de formation de méthane,  
 en fonction de  $1/(\mu H)_0$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

T = 530°C

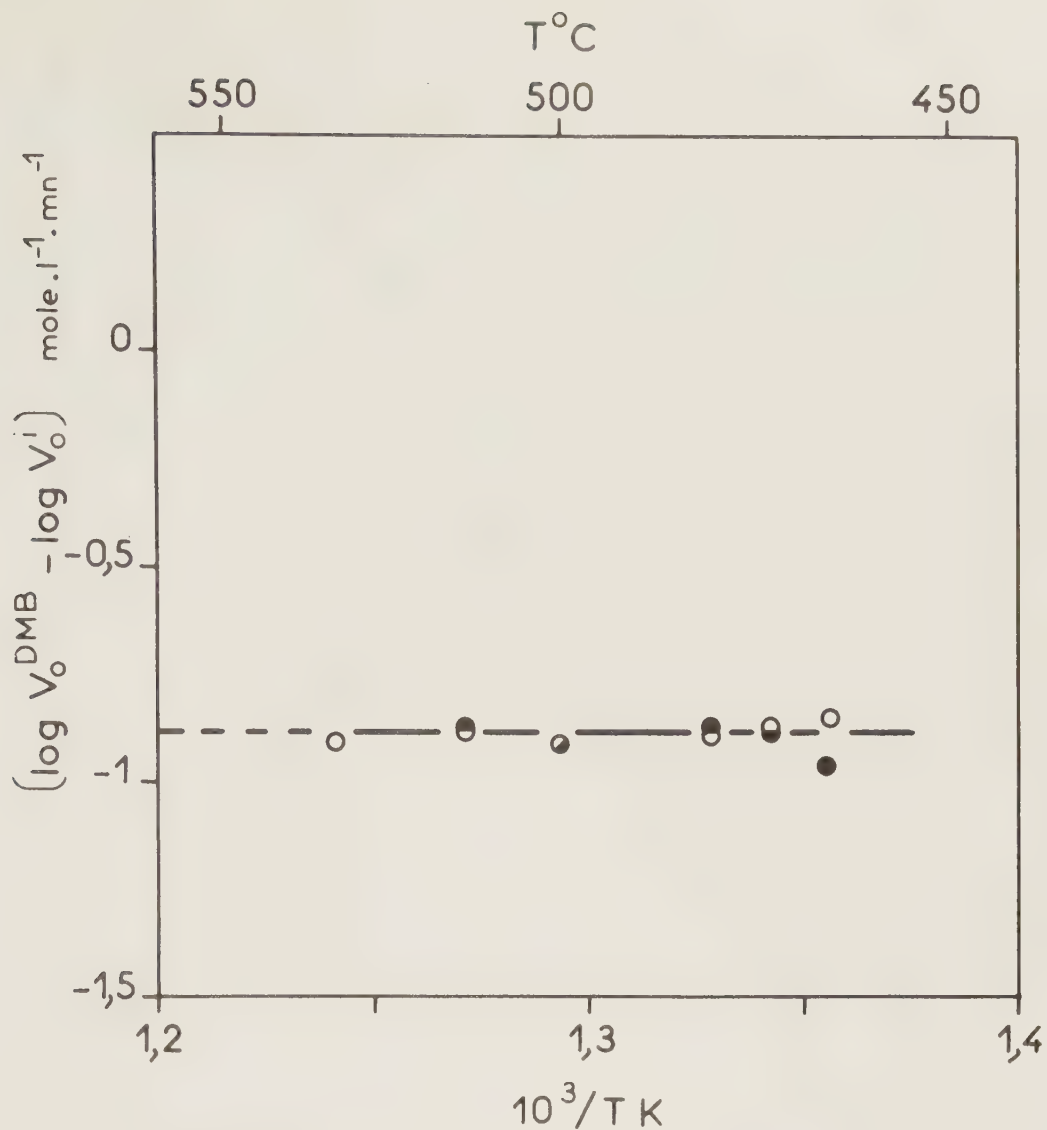


Figure 29

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur :  
 Variations de  $[\log V_o^{\text{diméthylbutène}} - \log V_o^{\text{CH}_4 \text{ ou isoprène}}]$   
 en fonction de  $10^3/T \text{ (K)}$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$C_o = 0,89.10^{-6} \text{ mole.ml}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \circ & \quad V_o^i = V_o^{\text{CH}_4} \\ \bullet & \quad V_o^i = V_o^{\text{isoprène}} \end{aligned}$$



Figure 30

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis  
ou du méthyl-3 pentène-2 trans :  
formation comparée du méthane

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 480^\circ\text{C}$

$P_o = 41,6 \text{ torrs}$

- Isomère cis
- Isomère trans

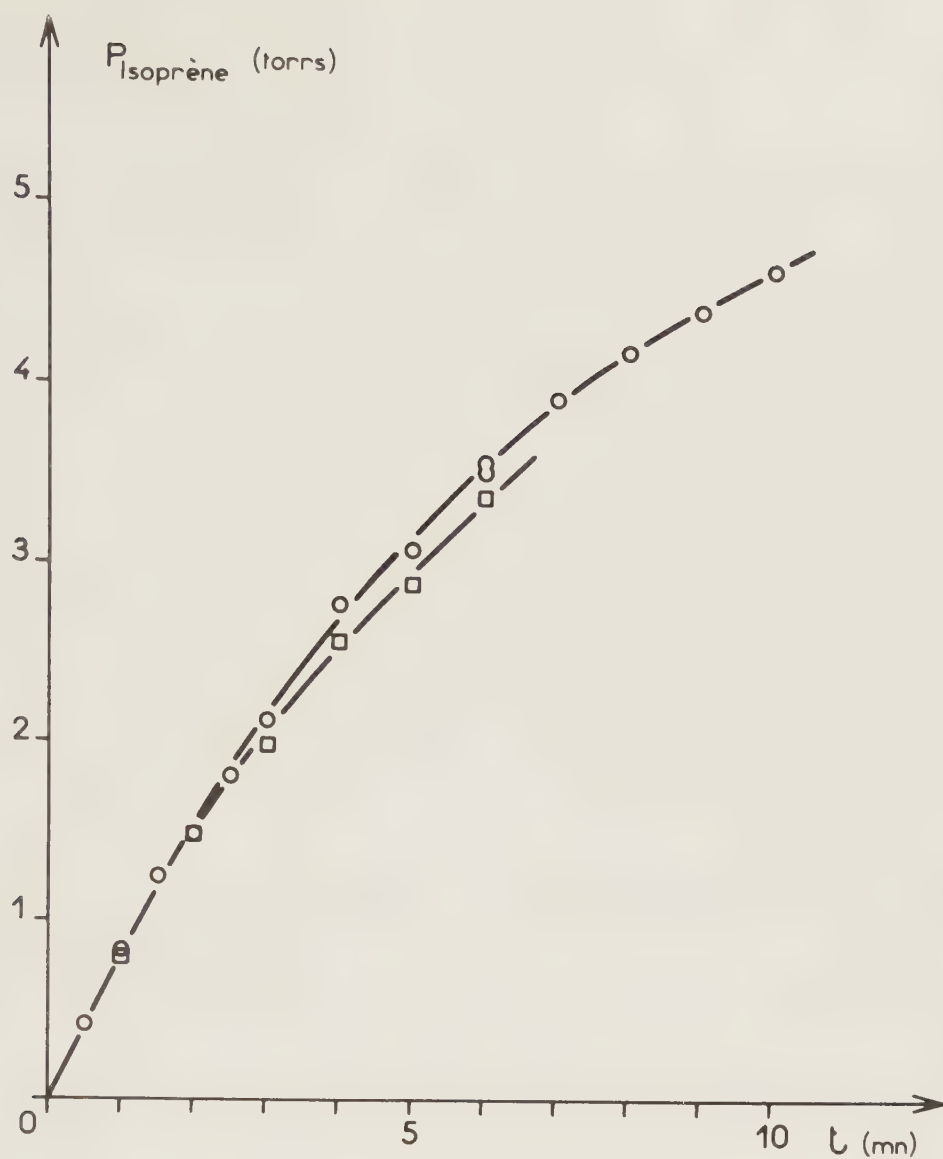


Figure 31

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis*  
ou du méthyl-3 pentène-2 *trans* :  
formation comparée de l'isoprène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 480^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,6 \text{ torrs}$

○ Isomère *cis*

□ Isomère *trans*

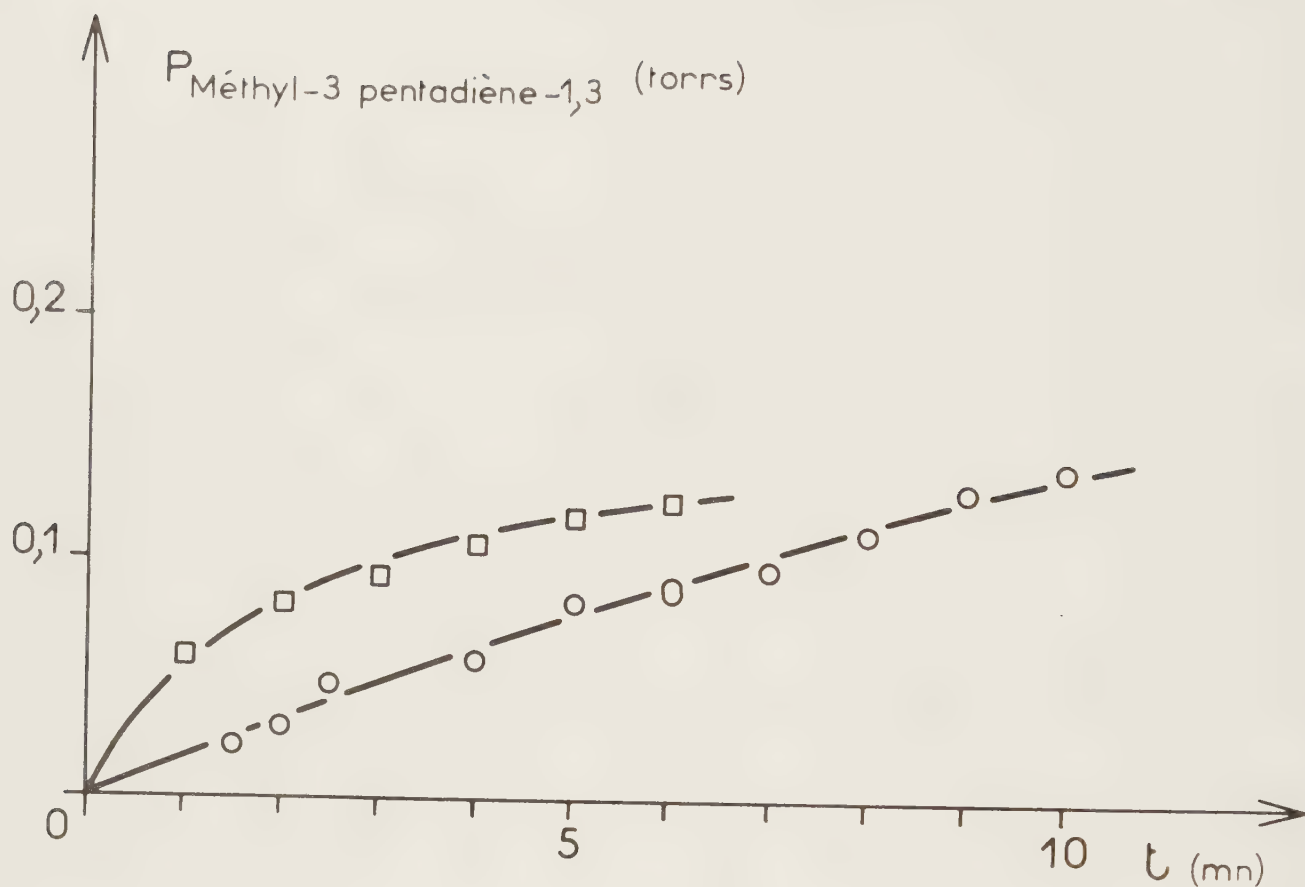


Figure 32

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis  
ou du méthyl-3 pentène-2 trans :  
formation comparée du méthyl-3 pentadiène-1,3

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 480^\circ\text{C}$

$P_0 = 41,6 \text{ torrs}$

○ Isomère cis  
□ Isomère trans

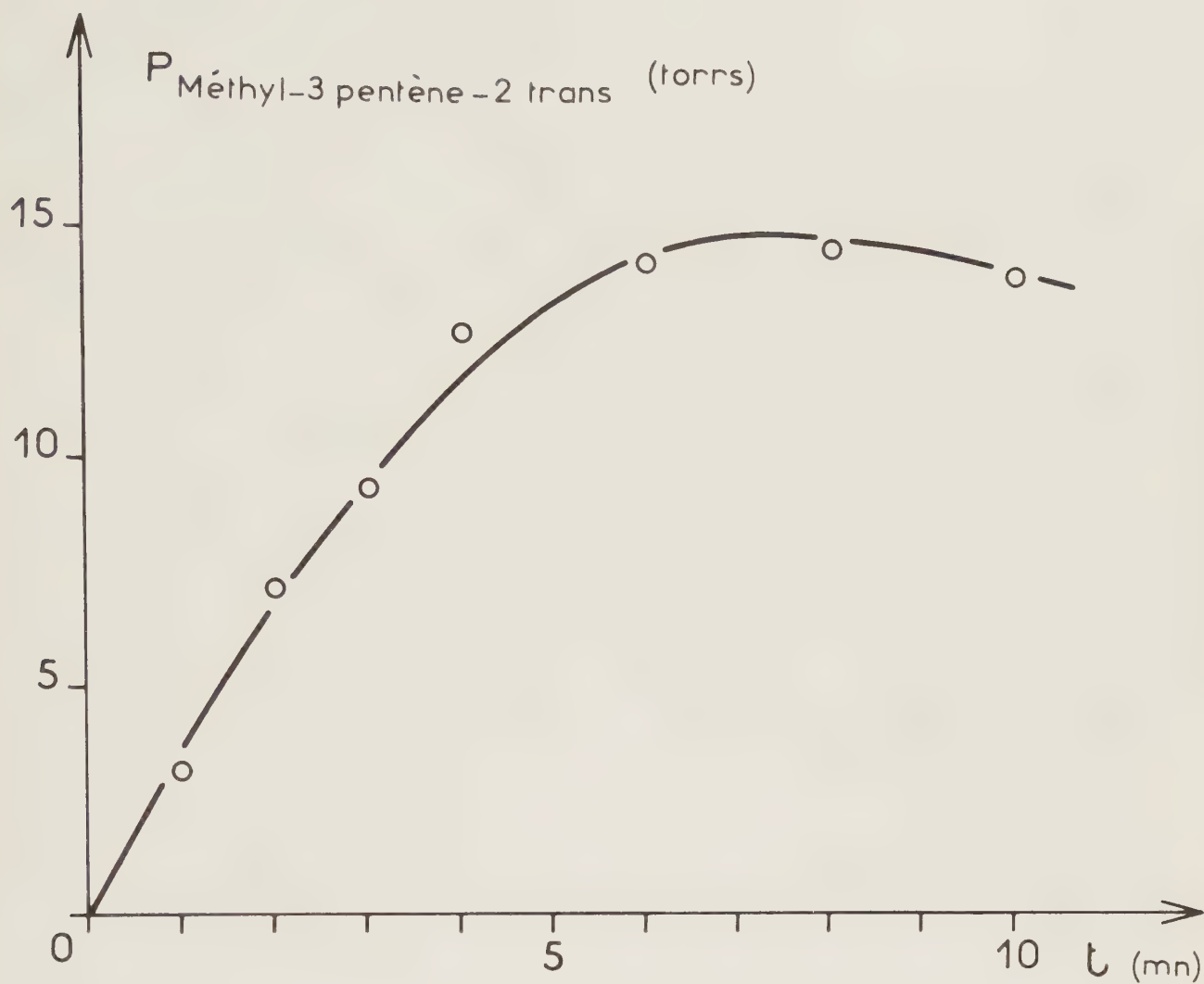


Figure 33

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis*  
 en présence d'hydrogène sulfuré :  
 formation du méthyl-3 pentène-2 *trans*

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$T = 472^\circ\text{C} ; \quad P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ; \quad \frac{(\text{H}_2\text{S})_{\text{O}}}{(\text{C}_6\text{H}_{12})_{\text{O}}} = 0,06$$

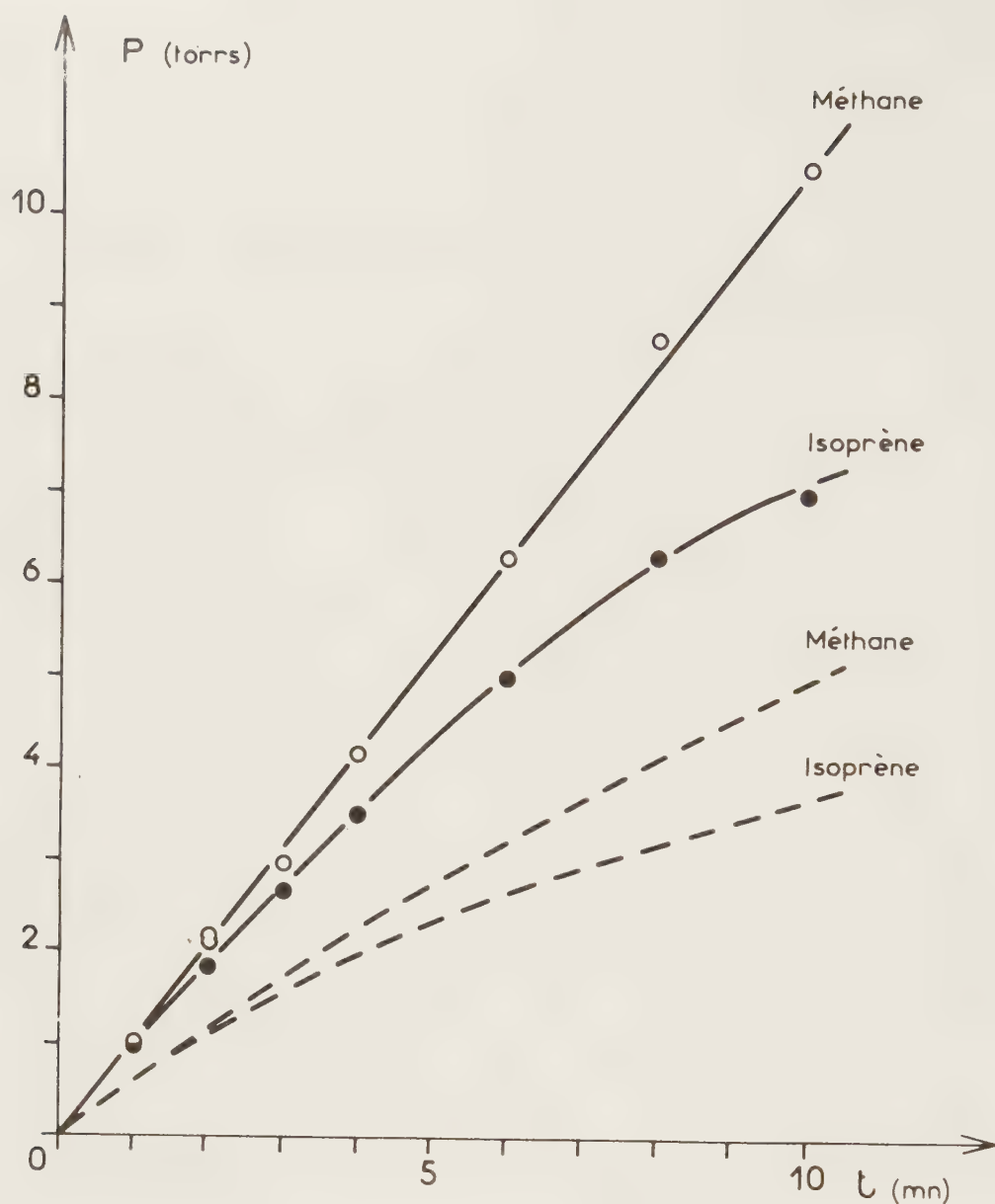


Figure 34

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis  
en présence d'hydrogène sulfuré :  
formation de méthane et d'isoprène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$T = 472^\circ\text{C} ; P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ; \frac{(\text{H}_2\text{S})_{\text{O}}}{(\text{C}_6\text{H}_{12})_{\text{O}}} = 0,06$$

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de méthane et d'isoprène

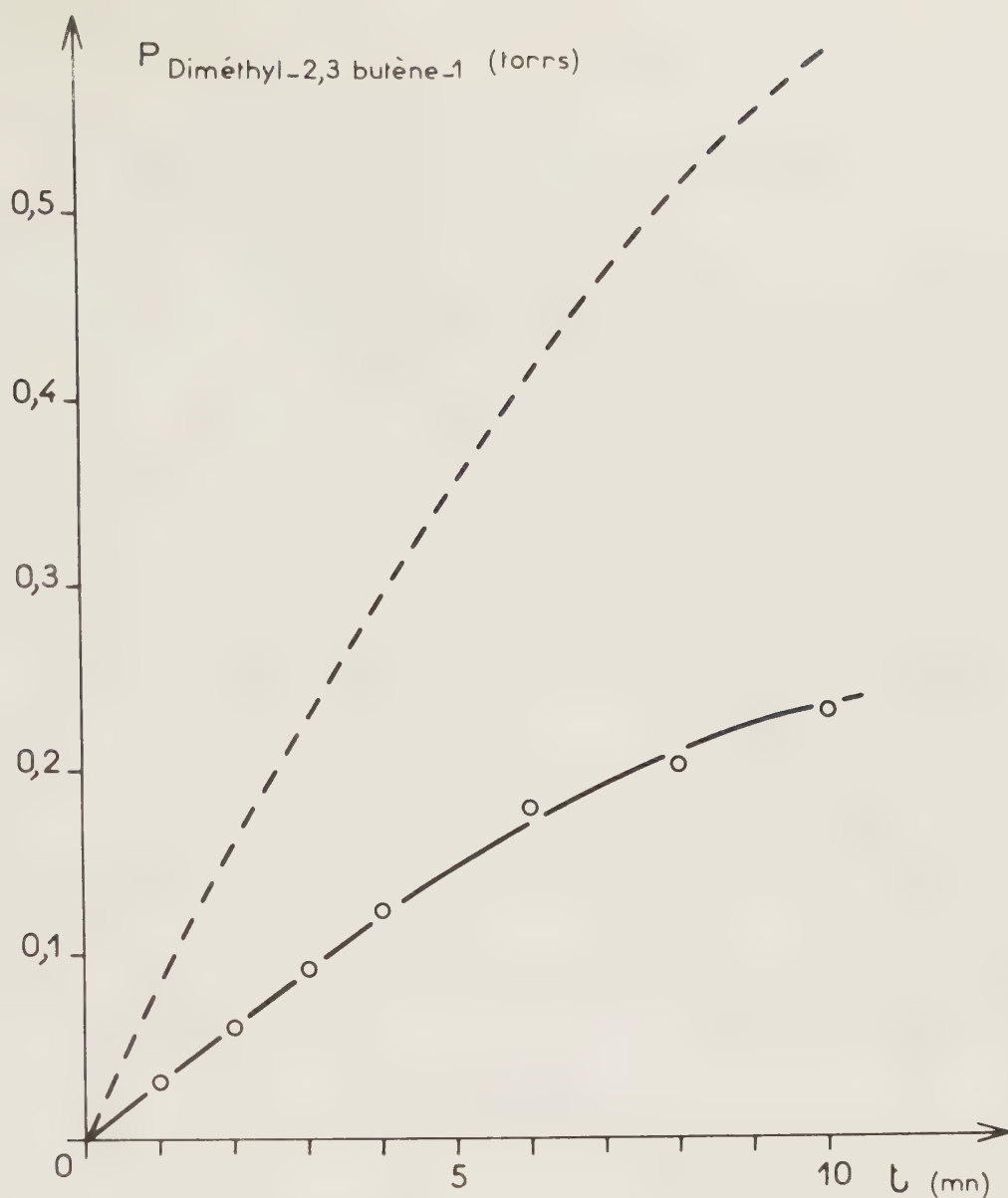


Figure 35

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis  
 en présence d'hydrogène sulfuré :  
 formation de diméthyl-2,3 butène-1

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$T = 472^\circ\text{C} ; P_o^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ; \frac{(H_2S)_o}{(C_6H_{12})_o} = 0,06$$

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de diméthyl-2,3 butène-1

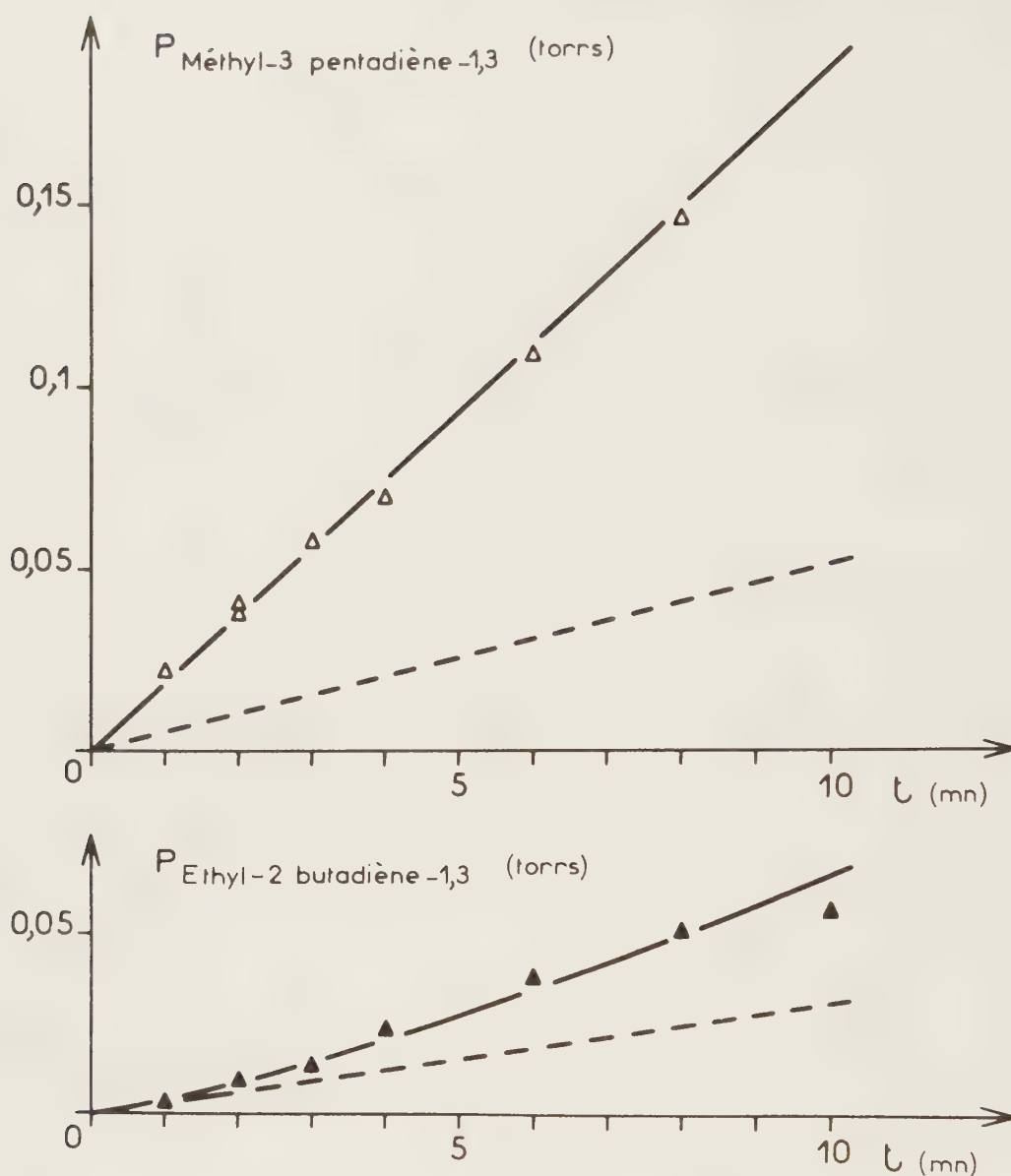


Figure 36

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis  
 en présence d'hydrogène sulfuré :  
 formation de méthyl-3 pentadiène-1,3 et d'éthyl-2 butadiène-1,3

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(H_2S)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,06$

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de méthyl-3 pentadiène-1,3 et d'éthyl-2 butadiène-1,3

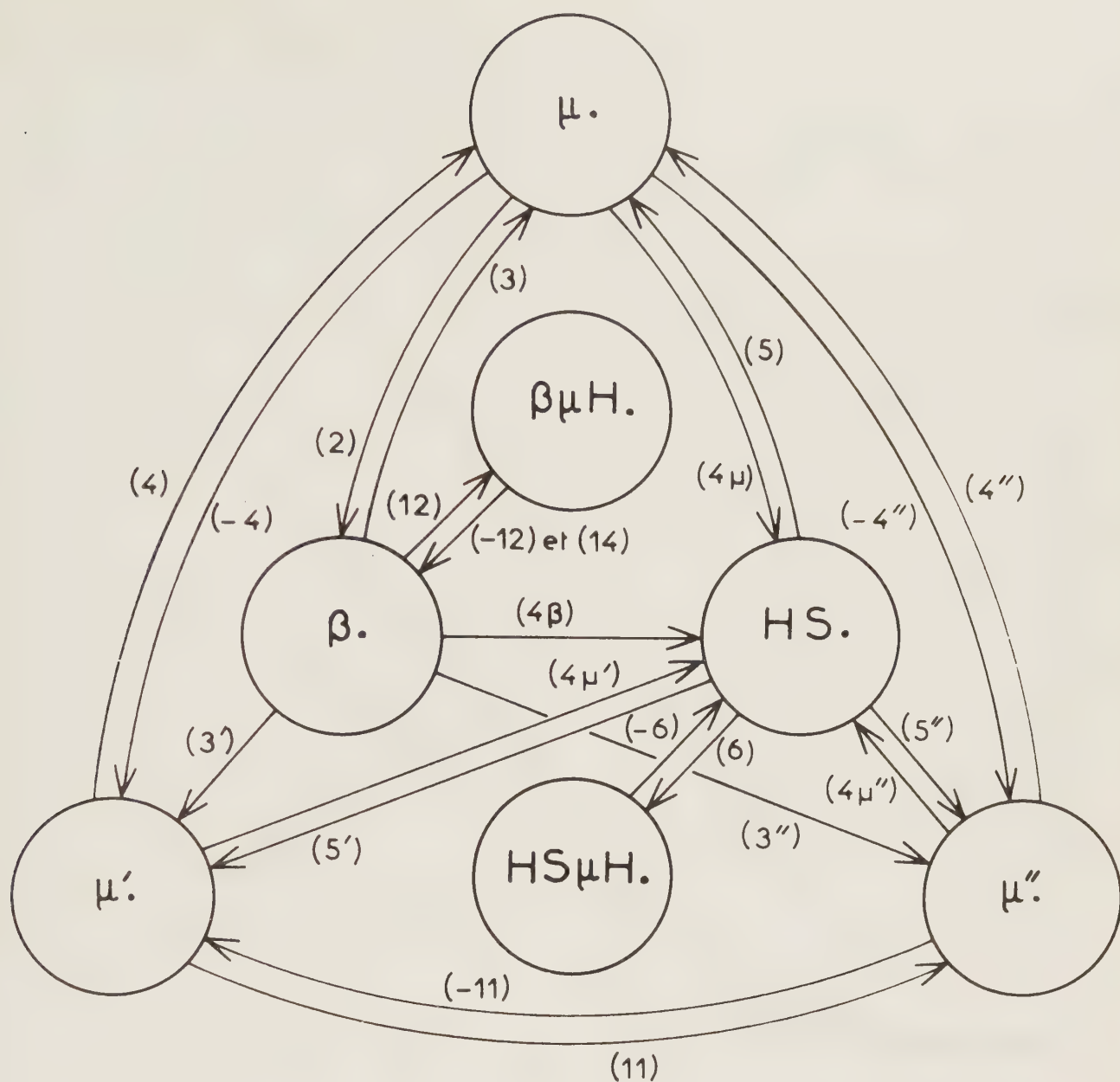
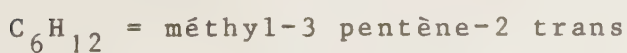
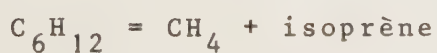


Figure 37

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d' $\text{H}_2\text{S}$  :  
 Regroupement des processus de propagation conduisant  
 aux stoechiométries :



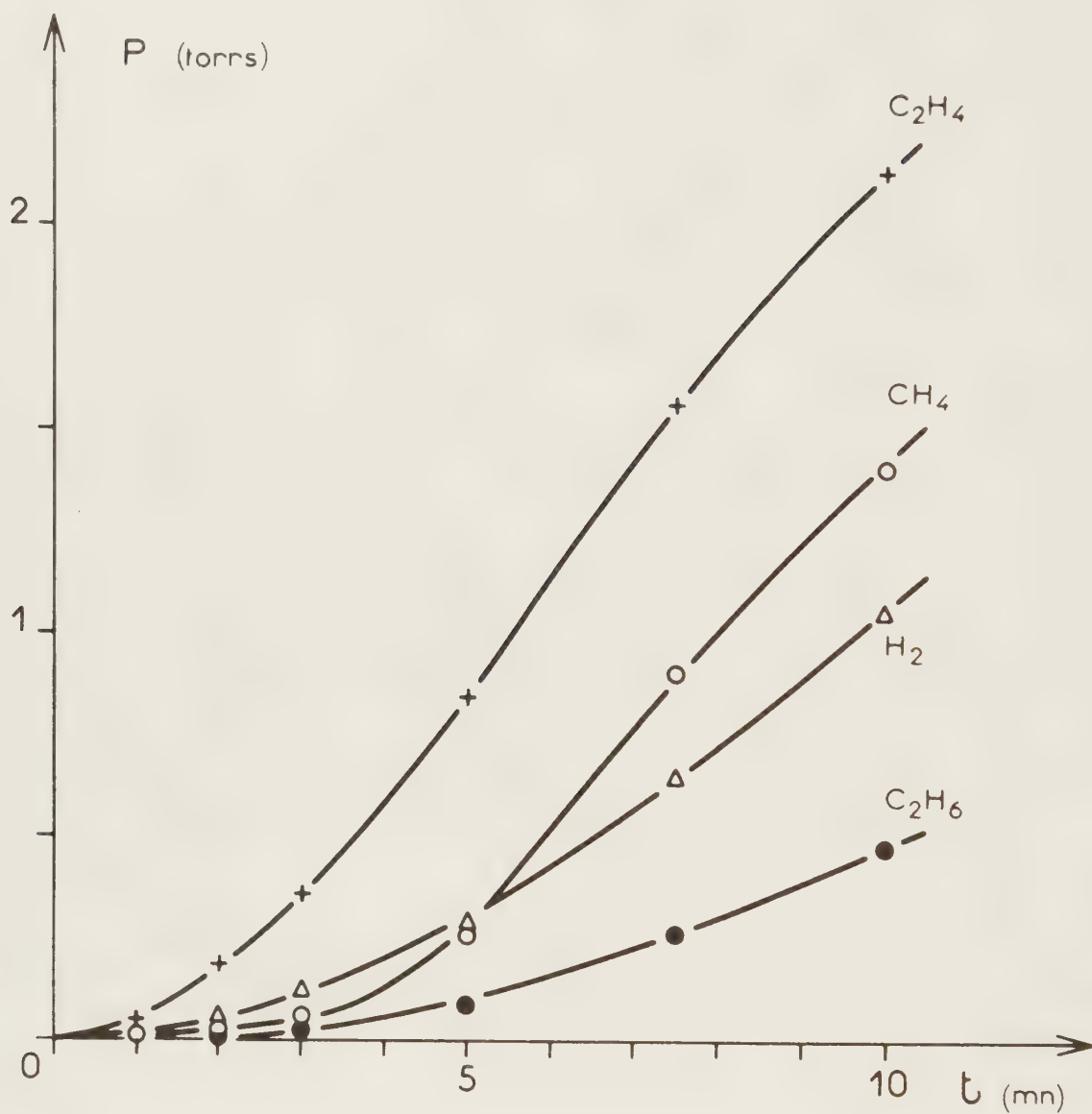


Figure 38

Réaction thermique du butadiène-1,3 pur :  
Formation de produits légers

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_0^{1,3-C_4H_6} = 43,6 \text{ torrs}$

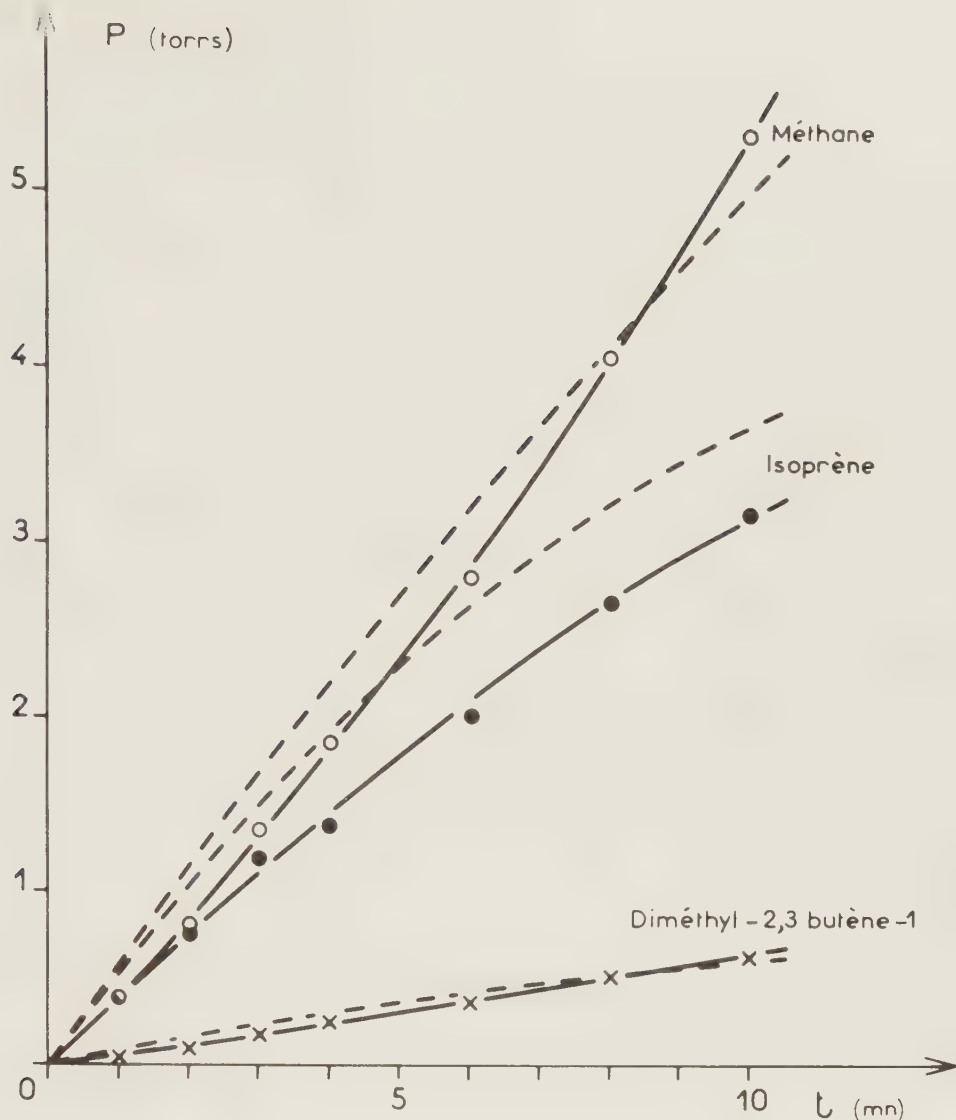


Figure 39

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis  
en présence de butadiène-1,3

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(1,3-\text{C}_4\text{H}_6)_{\text{O}}}{(\text{C}_6\text{H}_{12})_{\text{O}}} = 0,165$

- Formation de méthane
- Formation d'isoprène
- x Formation de diméthyl-2,3 butène-1

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de méthane, d'isoprène, et de diméthyl-2,3 butène-1

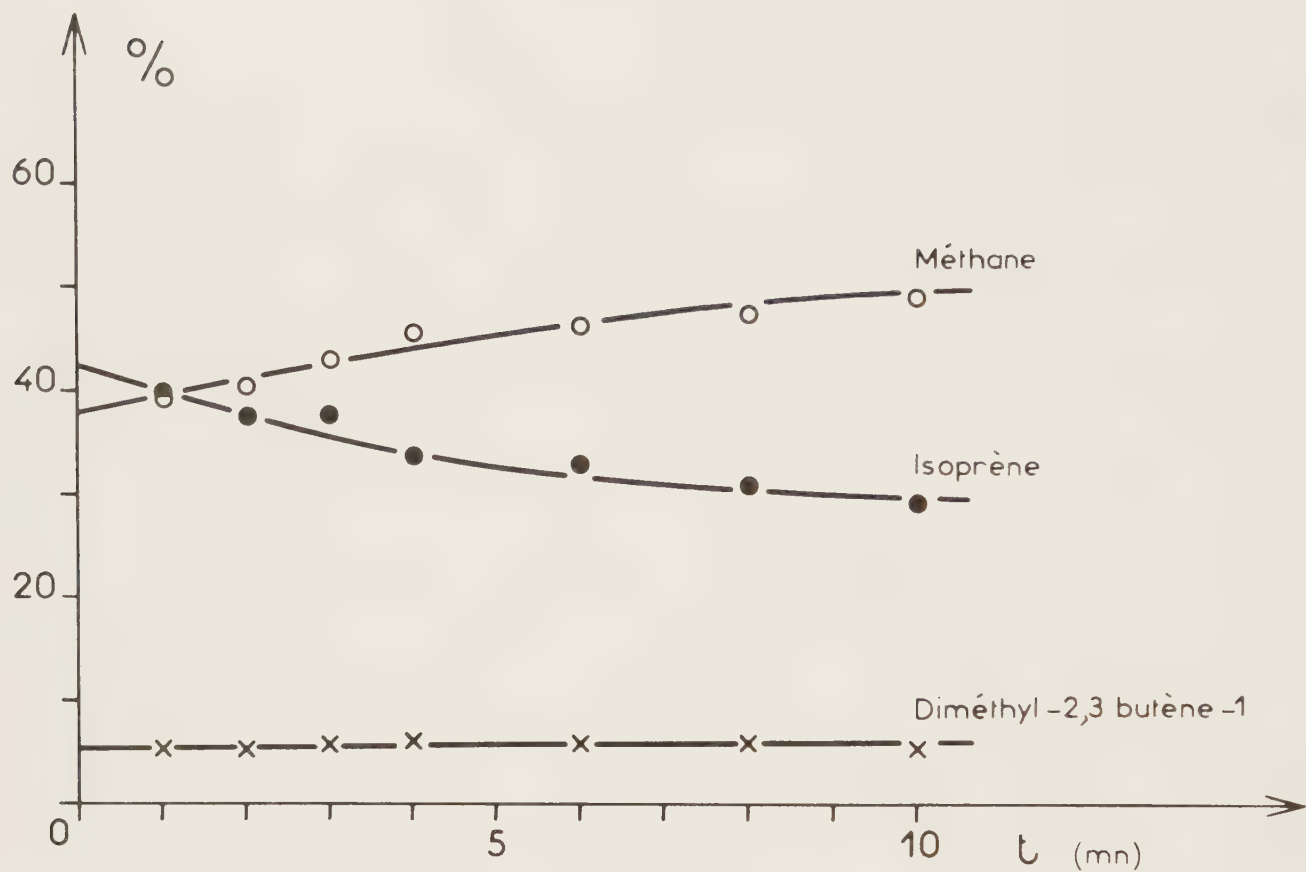


Figure 40

Composition des produits principaux de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis en présence de butadiène-1,3

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(1,3-\text{C}_4\text{H}_6)_0}{(\text{C}_6\text{H}_{12})_0} = 0,165$

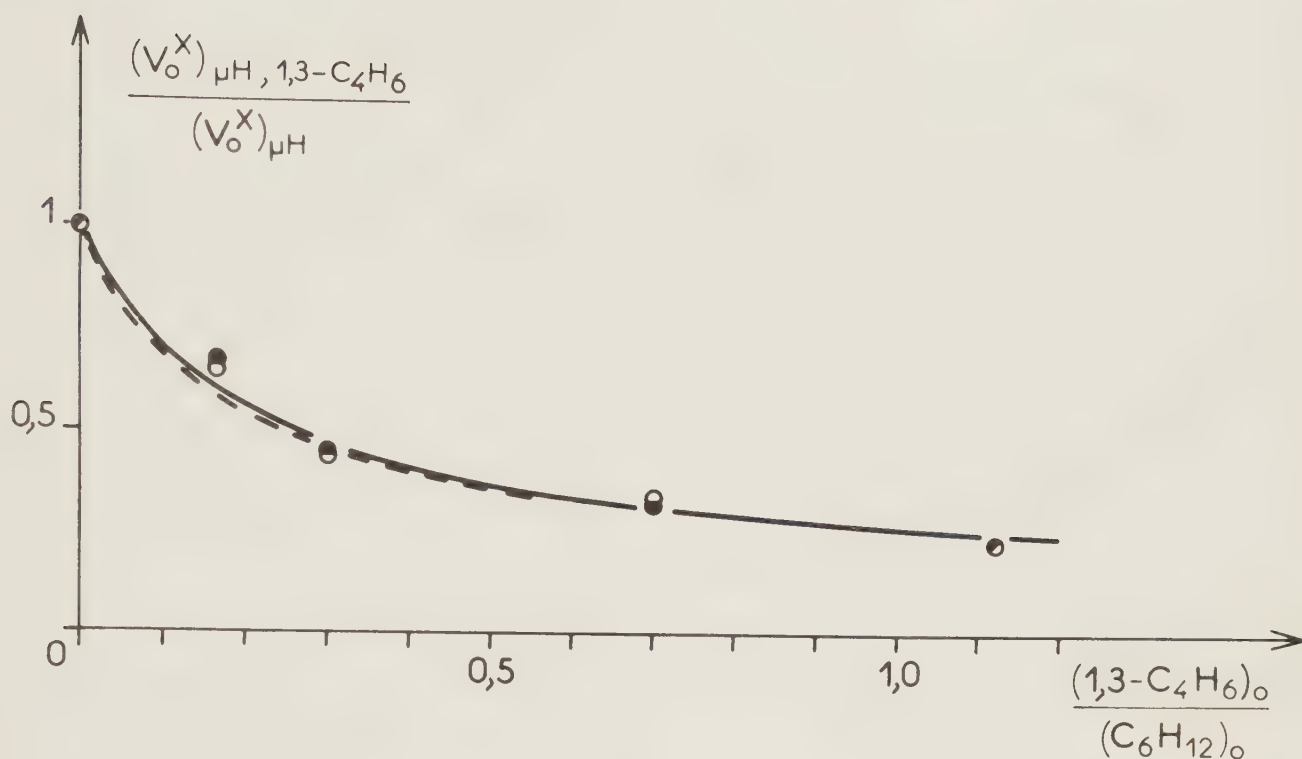


Figure 41

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* en présence de butadiène-1,3 : Variations du rapport  $(V_o^X)_{\mu H, 1,3-C_4H_6} / (V_o^X)_{\mu H}$  des vitesses initiales de formation de X en présence ou en absence de butadiène-1,3 en fonction de  $x = (1,3-C_4H_6)_o / (C_6H_{12})_o$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_o^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$

○ X = Méthane

● X = Isoprène

— — — Courbe théorique :  $(V_o^{\text{isoprène}})_{\mu H, 1,3-C_4H_6} / (V_o^{\text{isoprène}})_{\mu H}$  en fonction de x (cf. 2ème partie ; chapitre II ; I,B,2)

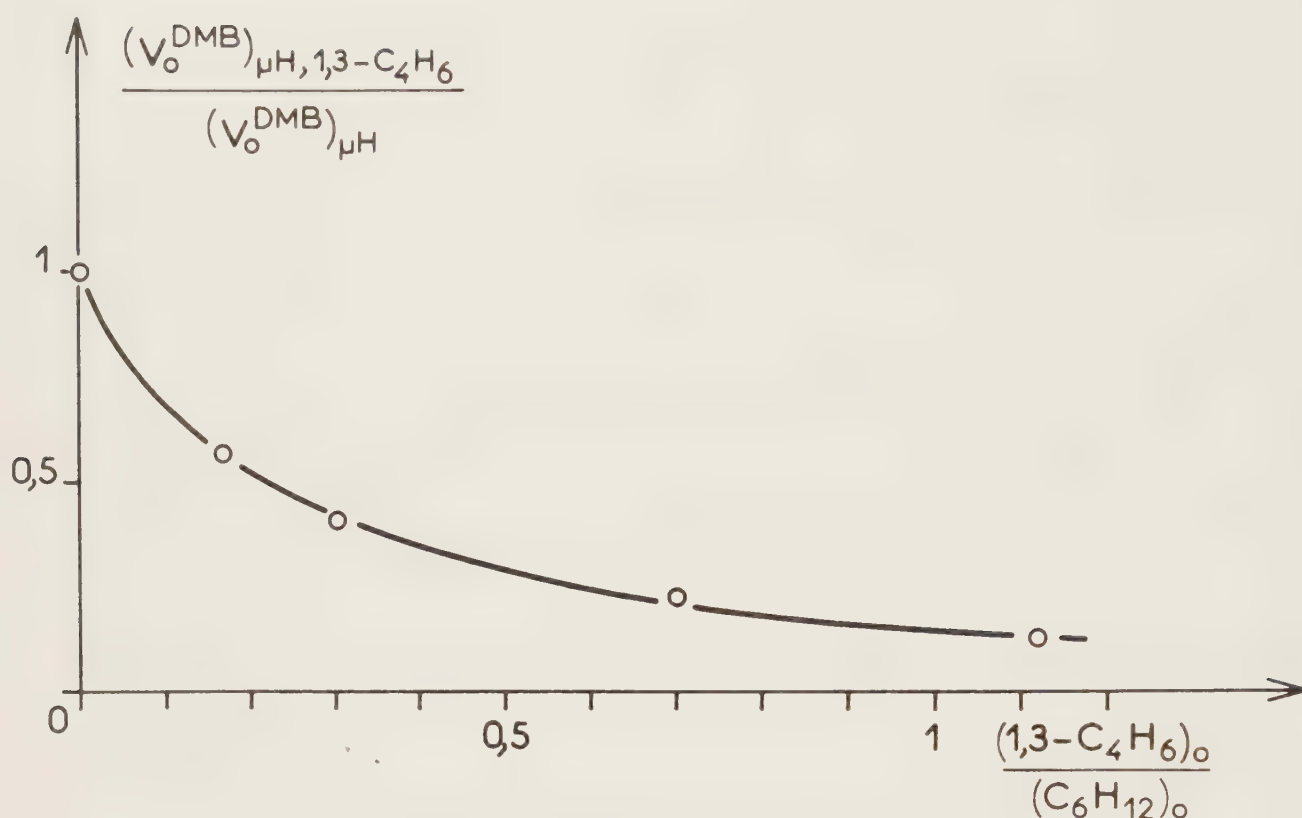


Figure 42

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* en présence de butadiène-1,3 : Variations du rapport  $(V_o^{DMB})_{\mu H, 1,3-C_4H_6} / (V_o^{DMB})_{\mu H}$  des vitesses initiales de formation de diméthyl-2,3 butène-1 en présence ou en absence de butadiène-1,3 en fonction de  $x = (1,3-C_4H_6)_o / (C_6H_{12})_o$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_o^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$

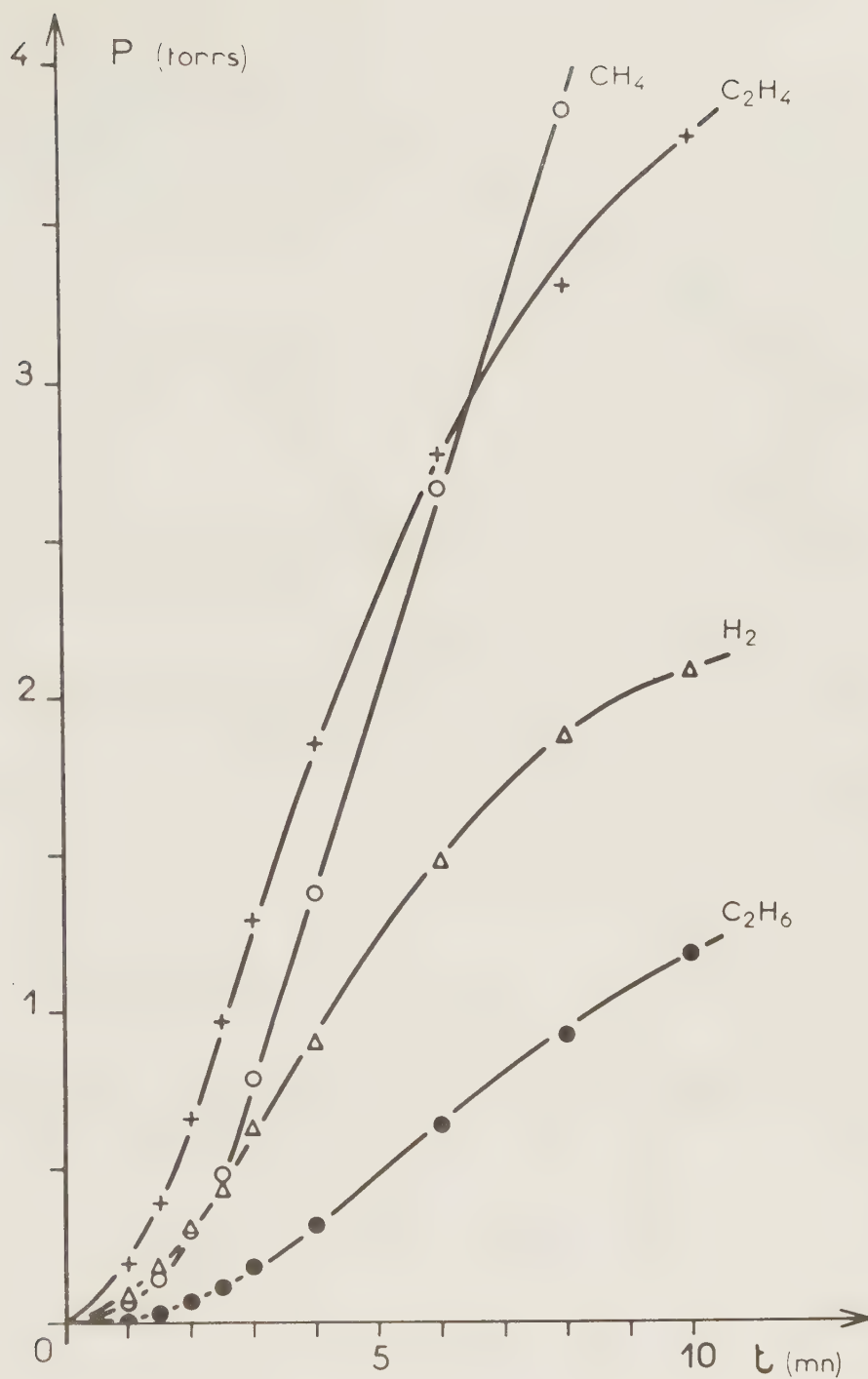


Figure 43

Réaction thermique de l'isoprène pur :  
Formation de produits légers

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_0^{\text{isoprène}} = 43,6 \text{ torrs}$

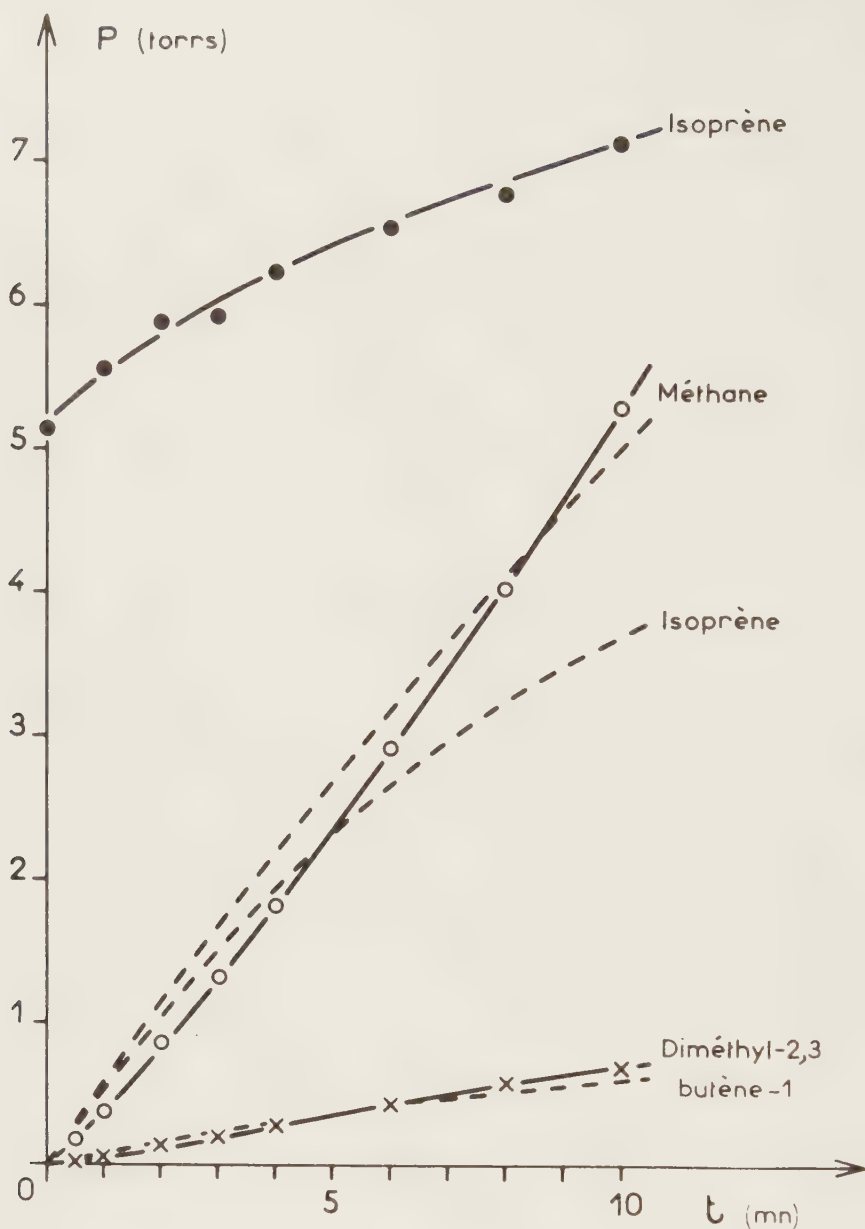


Figure 44

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'isoprène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_0^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(C_5H_8)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,13$

- Formation de méthane
- Formation d'isoprène
- × Formation de diméthyl-2,3 butène-1

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de méthane, d'isoprène et de diméthyl-2,3 butène-1

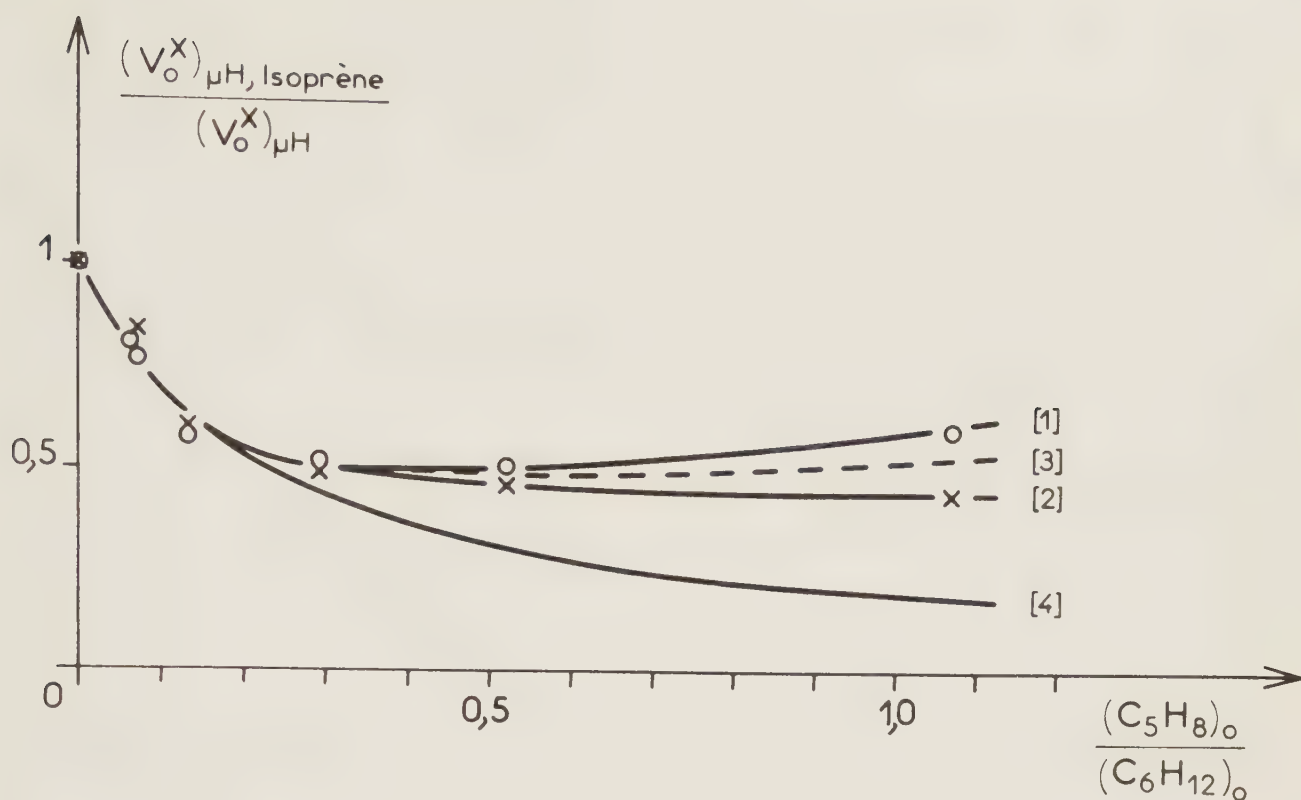


Figure 45

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* en présence d'isoprène :  
 Variations du rapport  $(V_o^X)_{\mu H, C_5H_8} / (V_o^X)_{\mu H}$  des vitesses initiales  
 de formation de méthane et de diméthyl-2,3 butène-1  
 en présence ou en absence d'isoprène, en fonction de  $x = (C_5H_8)_0 / (C_6H_{12})_0$

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_o^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$

○ X = Méthane. Courbe [1]

✕ X = Diméthyl-2,3 butène-1. Courbe [2]

— — X = méthane corrigé du méthane formé par réaction thermique de  
 l'isoprène pur. Courbe [3]

— Courbe théorique (cf. 2ème partie ; chapitre II ; II,B,2). Courbe [4]

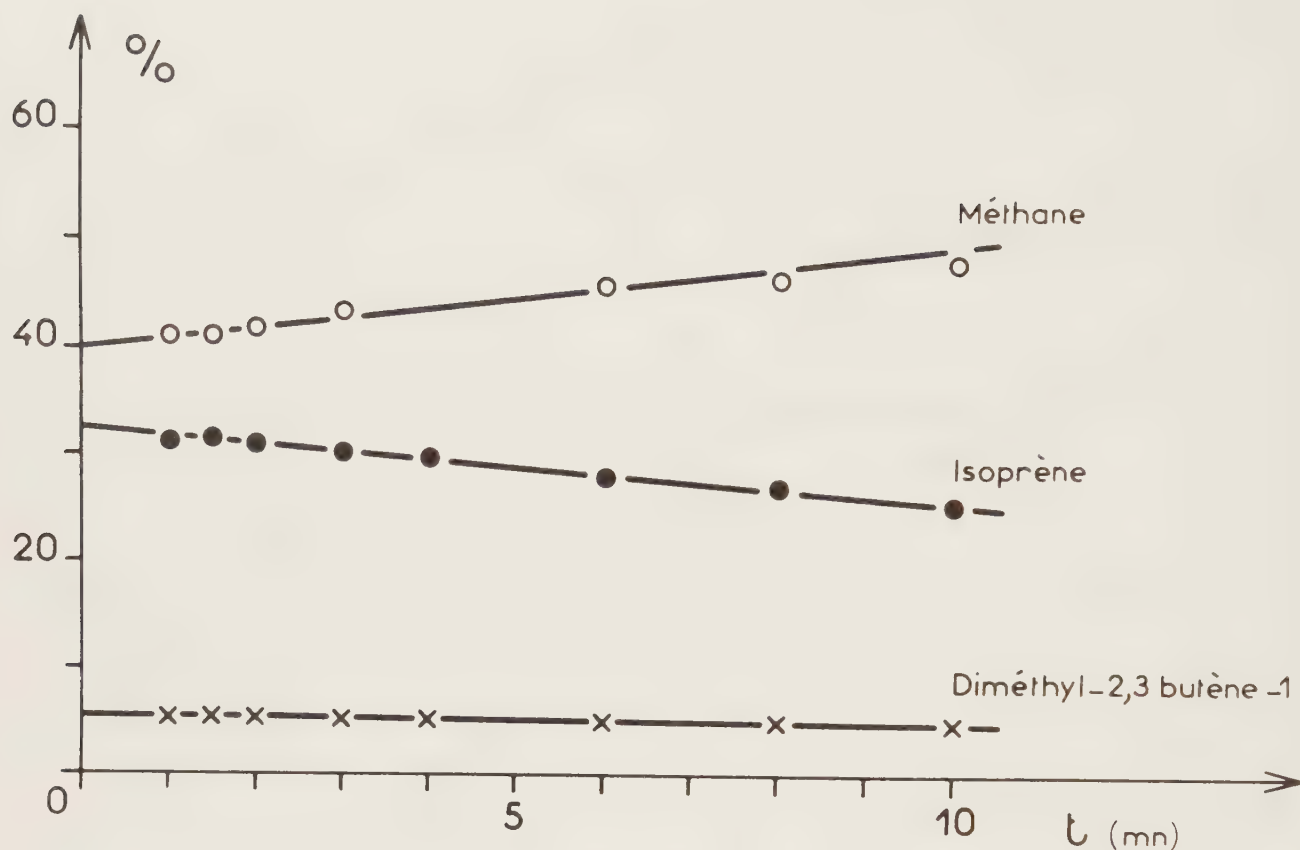


Figure 46

Composition des produits principaux de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_o^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(O_2)_o}{(C_6H_{12})_o} = 0,064$

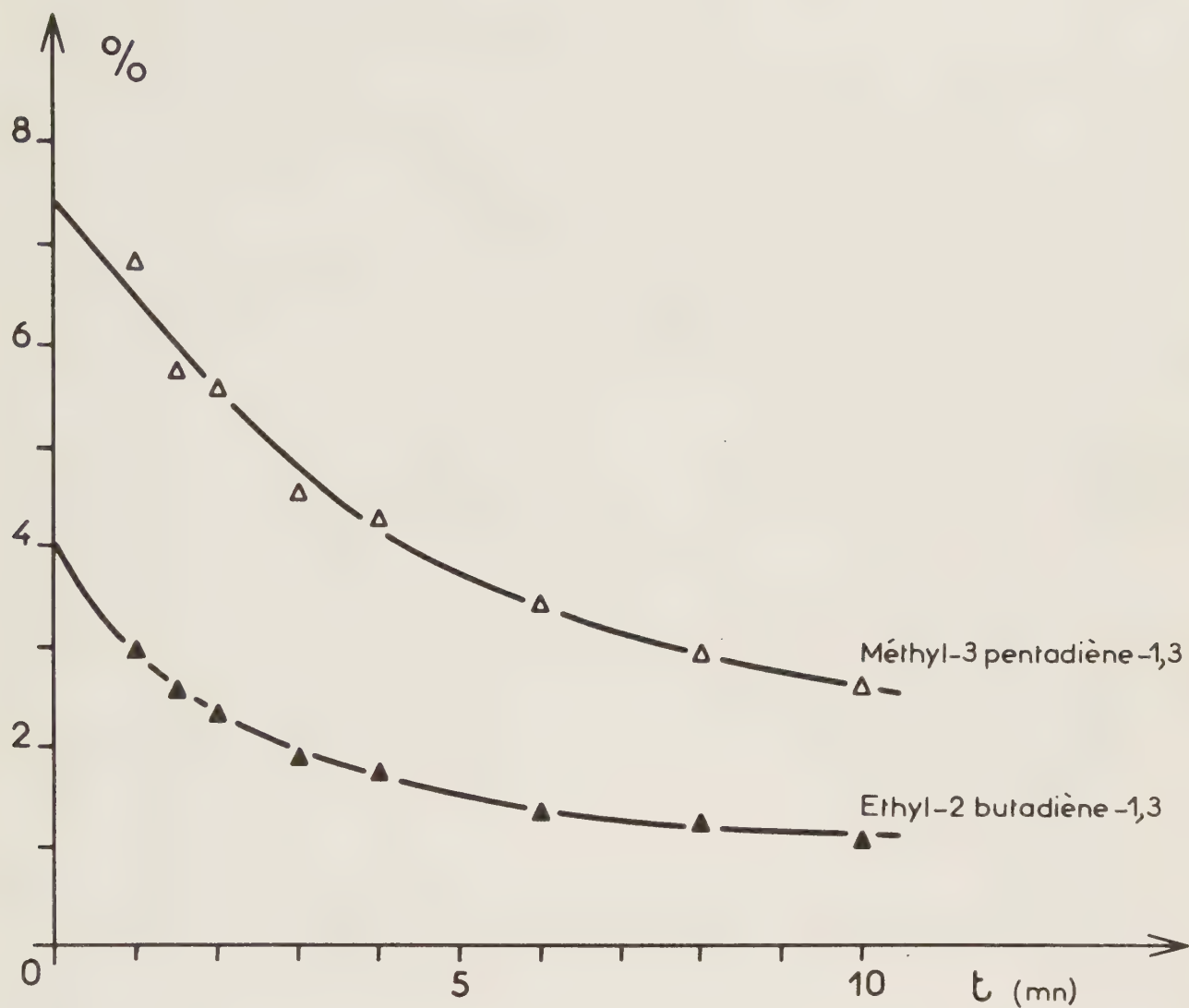


Figure 47

Composition des produits principaux de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène (suite)

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$T = 472^\circ\text{C} ; P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ; \frac{(O_2)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,064$$

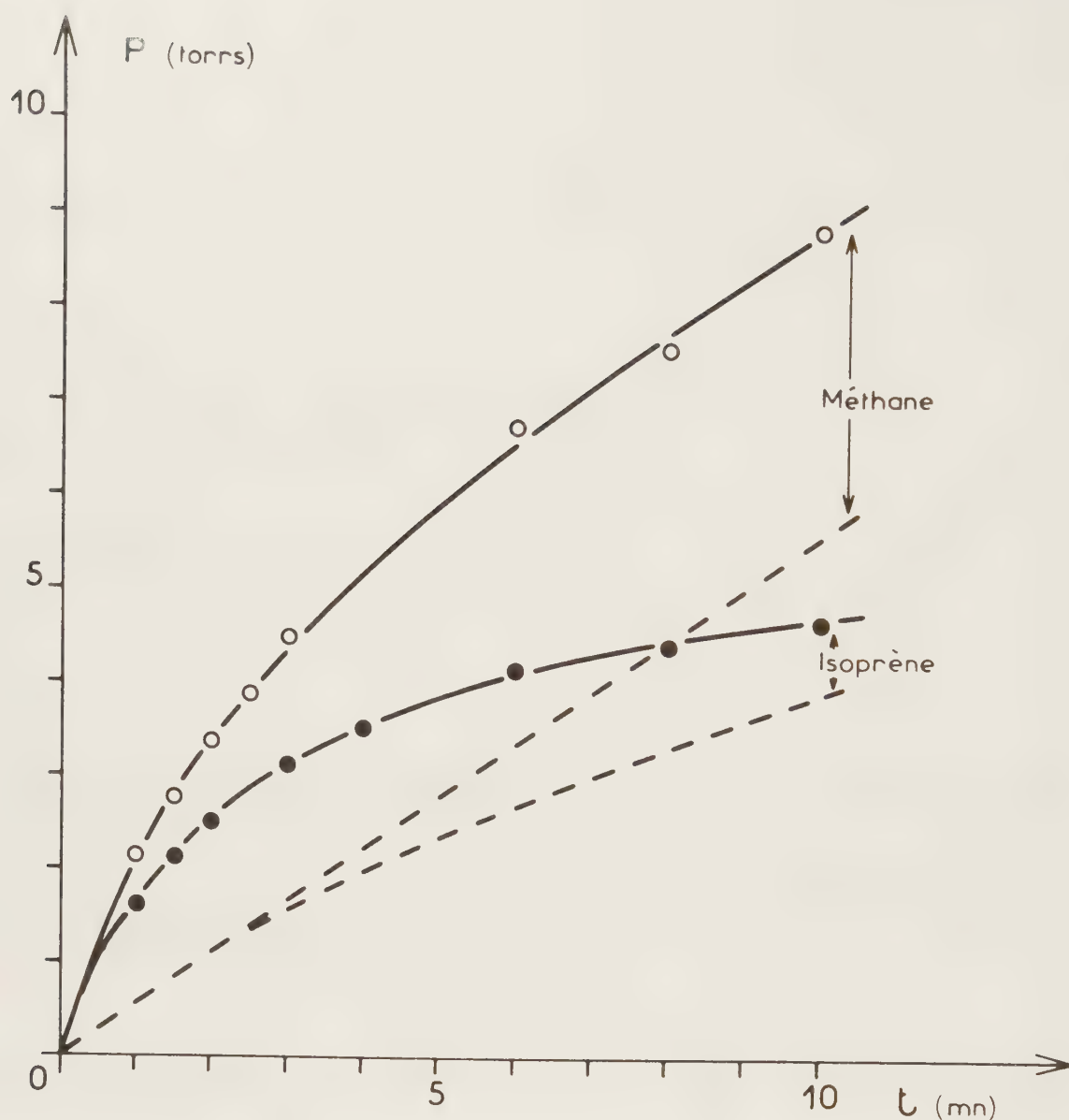


Figure 48

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(O_2)_o}{(C_6H_{12})_o} = 0,064$

○ Formation du méthane

● Formation de l'isoprène

--- Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation d'isoprène et de méthane

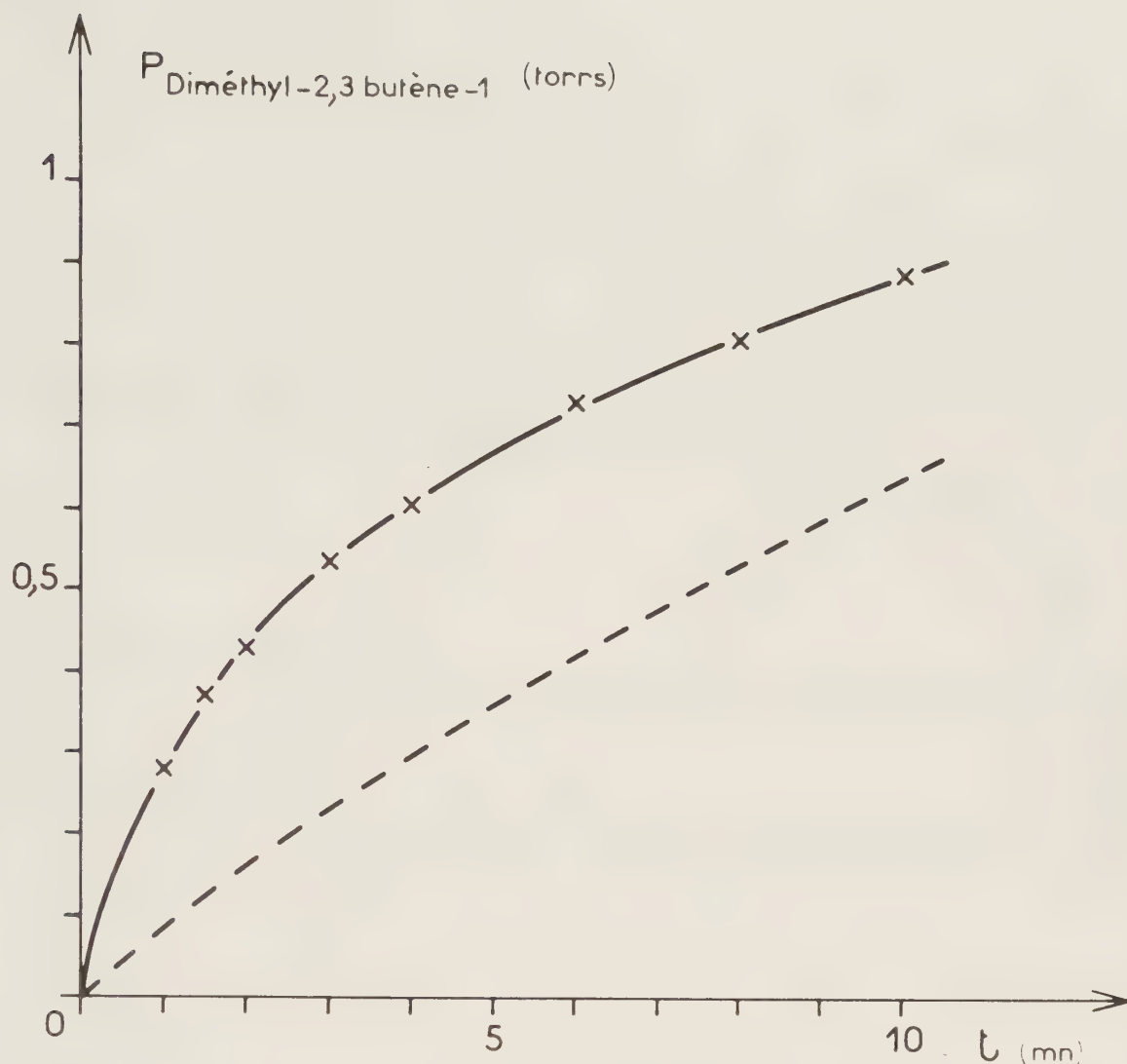


Figure 49

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène :  
formation de diméthyl-2,3 butène-1

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$T = 472^\circ\text{C}$  ;  $P_{O_2}^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$  ;  $\frac{(O_2)_0}{(C_6H_{12})_0} = 0,064$

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de diméthyl-2,3 butène-1

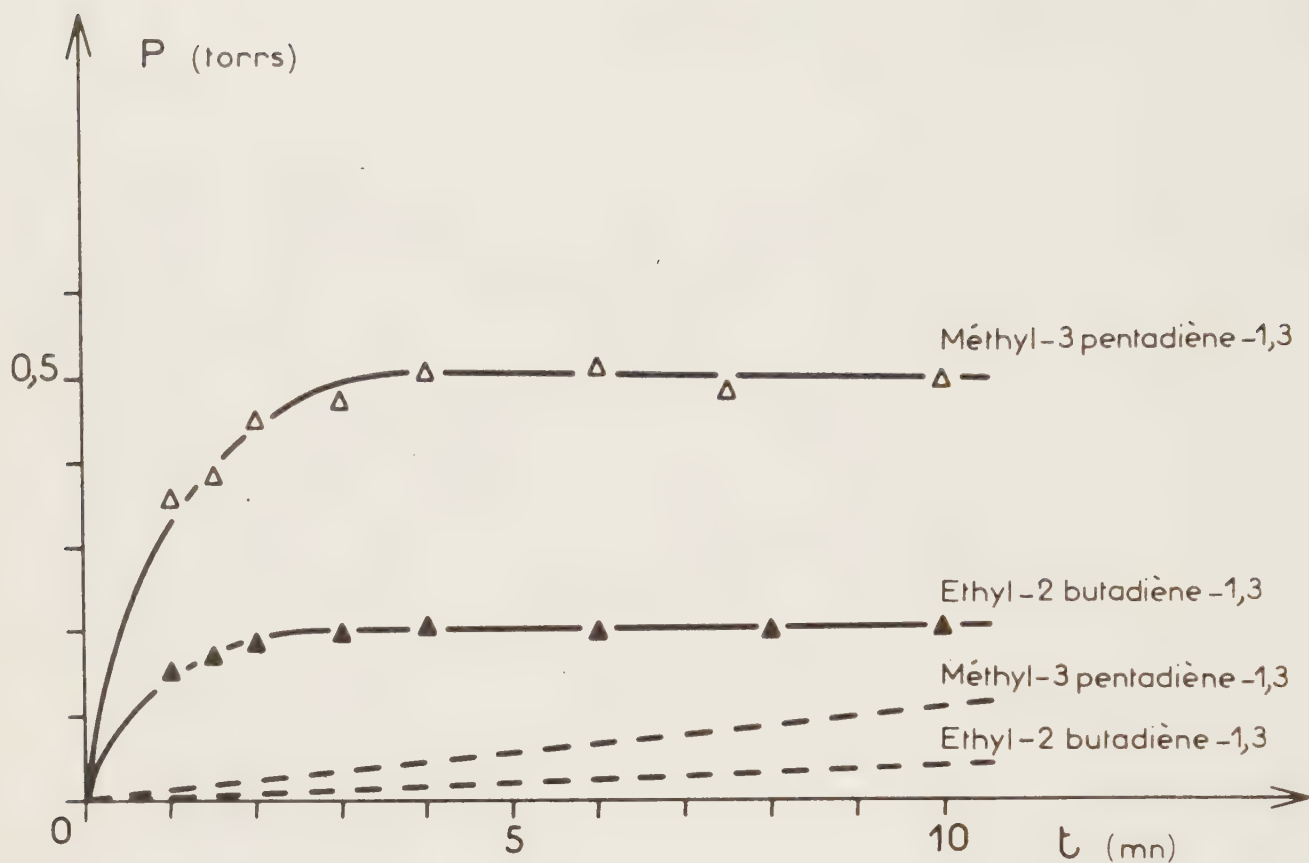


Figure 50

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène :  
formation de méthyl-3 pentadiène-1,3 et d'éthyl-2 butadiène-1,3

Réacteur en Pyrex, non garni ( $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ), non traité

$$T = 472^\circ\text{C} ; P_o^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 41,3 \text{ torrs} ; \frac{(O_2)_o}{(C_6H_{12})_o} = 0,064$$

— — — Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis pur (mêmes conditions expérimentales) : formation de méthyl-3 pentadiène-1,3 et d'éthyl-2 butadiène-1,3

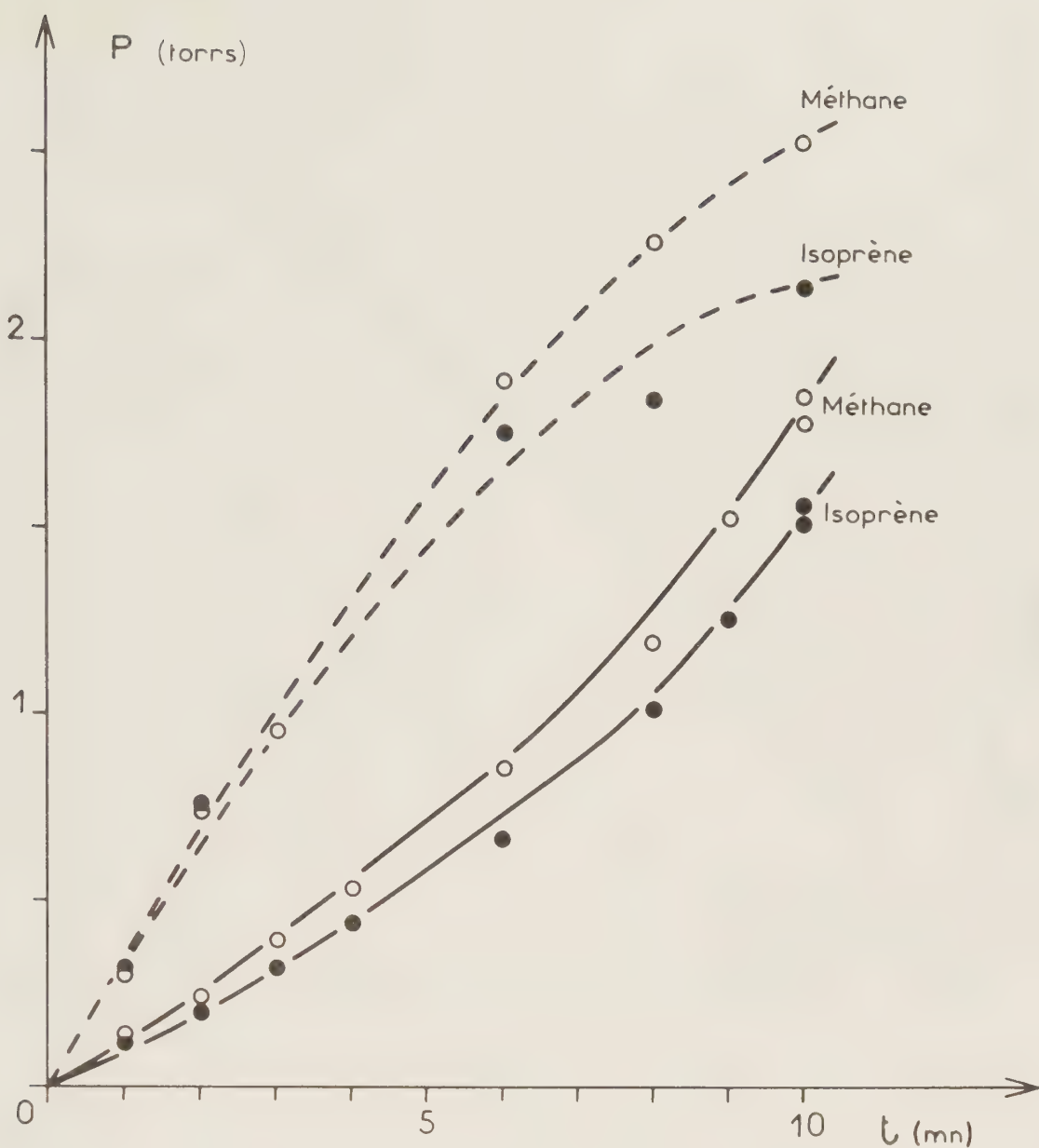


Figure 51

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène

Réacteur en Pyrex, garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ), traité à l'oxyde de plomb conditionné à l'oxygène avant chaque manipulation

$$T = 450^\circ\text{C} ; P_{O_2}^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$$

- Courbes de formation de méthane (○) et d'isoprène (●) pour  $(O_2)_0/(C_6H_{12})_0 = 0,10$
- Courbes de formation de méthane (○) et d'isoprène (●) pour  $(O_2)_0/(C_6H_{12})_0 = 0$

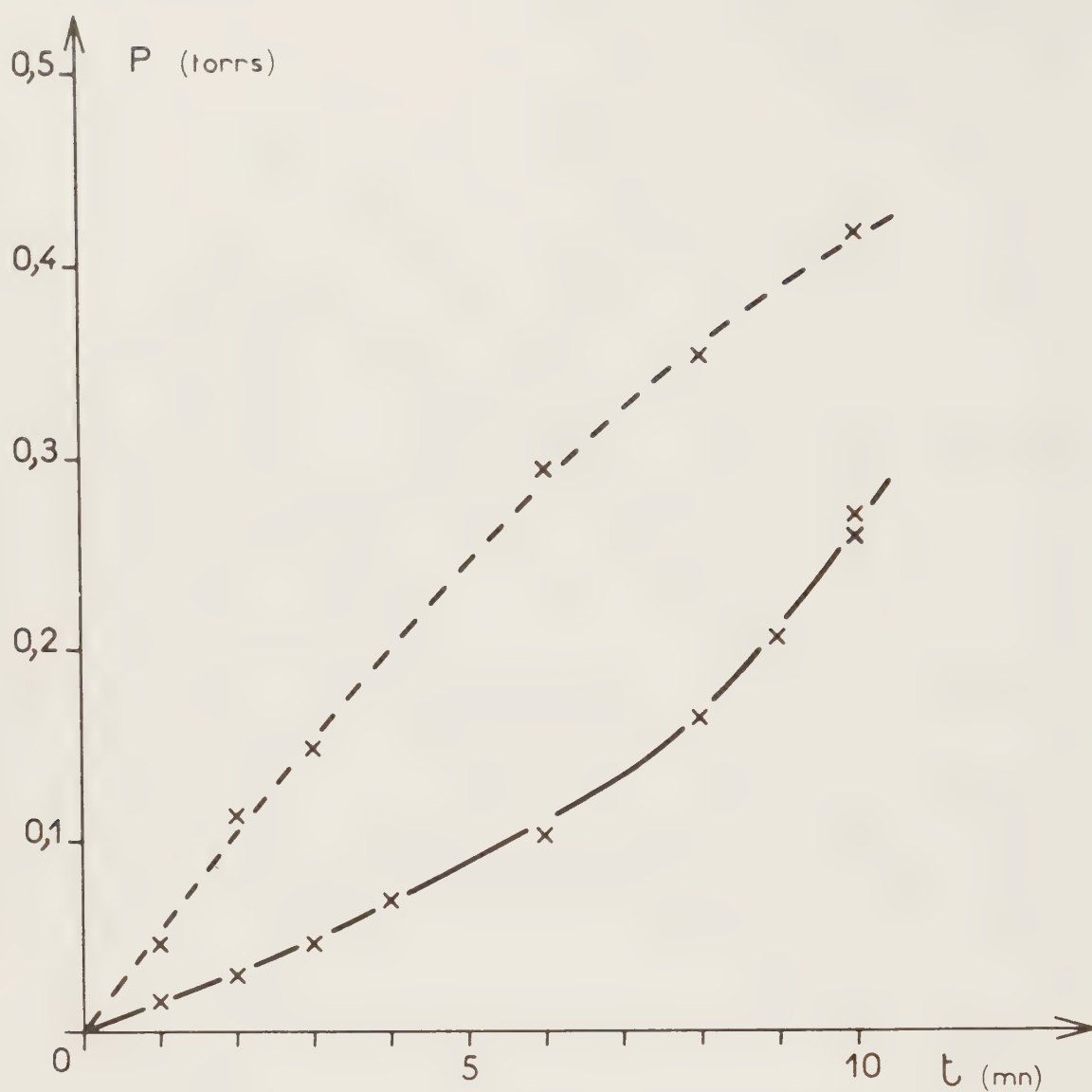


Figure 52

Réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 cis en présence d'oxygène

Réacteur en Pyrex, garni ( $s/v = 12 \text{ cm}^{-1}$ ), traité à l'oxyde de plomb conditionné à l'oxygène avant chaque manipulation

$$T = 450^\circ\text{C} ; P_o^{C_6H_{12}} = 41,3 \text{ torrs}$$

— Courbe de formation de diméthyl-2,3 butène-1 pour  $(O_2)_0 / (C_6H_{12})_0 = 0,10$

— — — Courbe de formation de diméthyl-2,3 butène-1 pour  $(O_2)_0 / (C_6H_{12})_0 = 0$

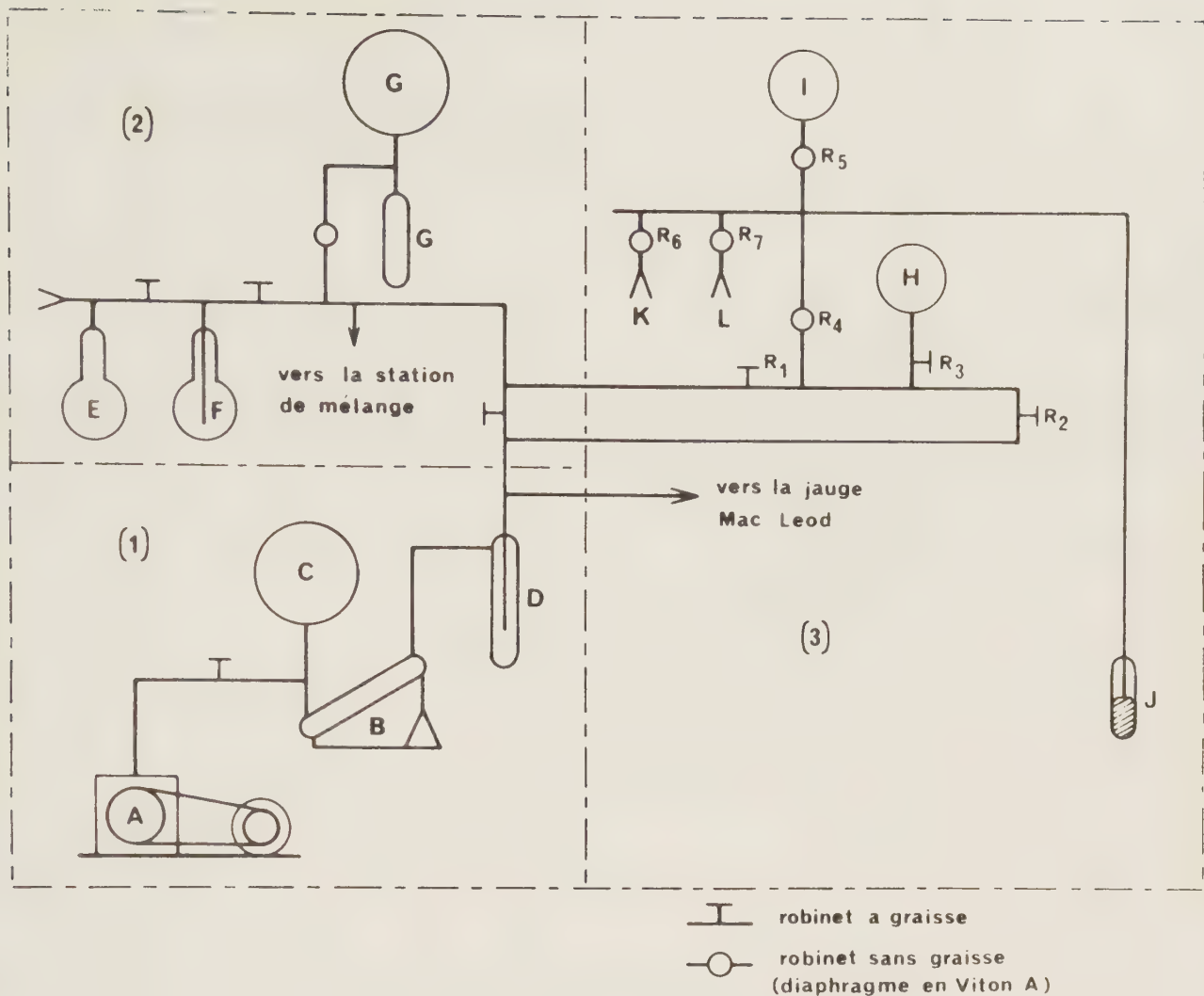


Figure 53

Schéma du montage

1) Station de vide

- A pompe à palettes
- B pompe à diffusion
- C ballon de prévide
- D piège

2) Station de distillation et de stockage

- E ballon de distillation
- F ballon de distillation
- G ballon et piège de stockage

3) Réacteur

- H ballon de réserve de méthyl pentène
- I réacteur
- J soupape, manomètre à mercure
- K, L rodages pour les prélèvements gazeux

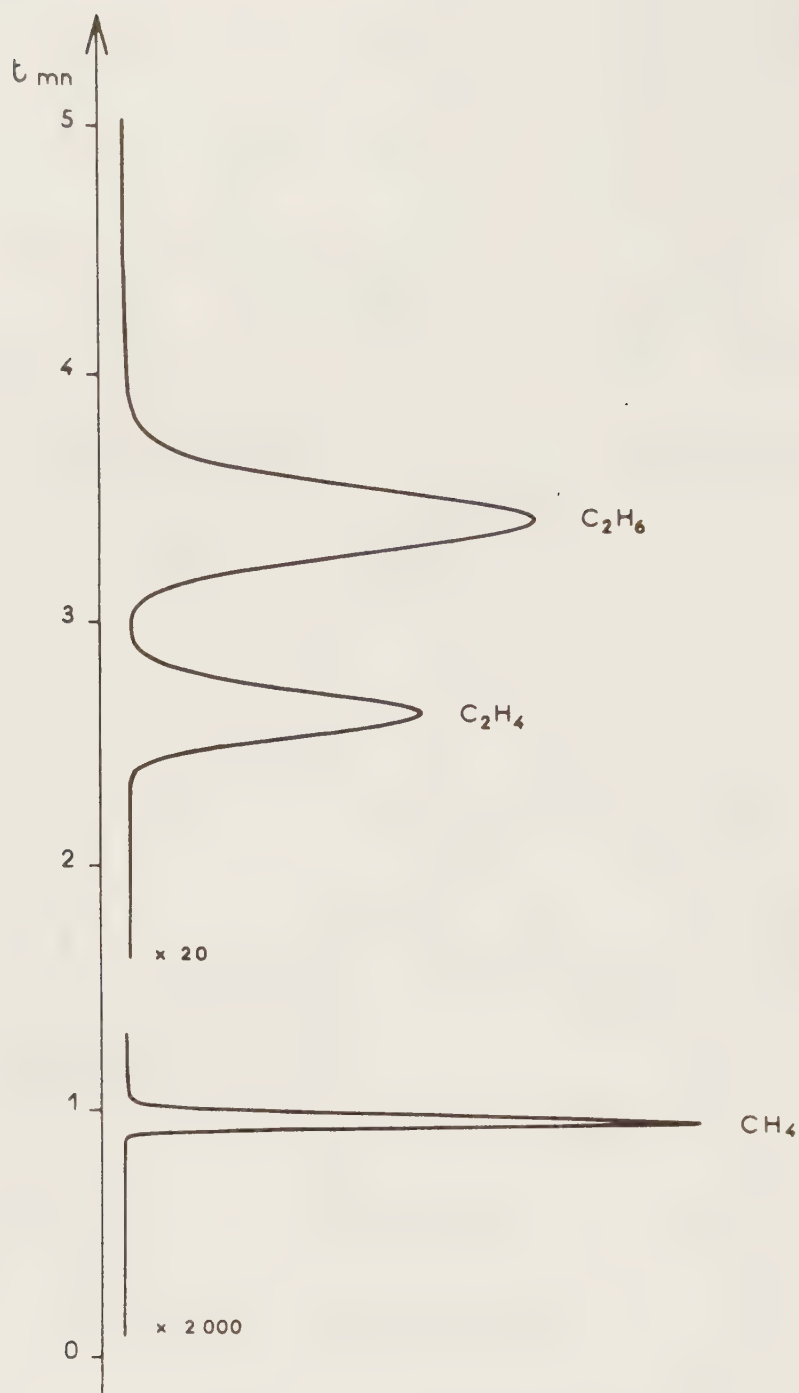


Figure 54

Chromatogramme de la fraction légère

Colonne de Porapak Q

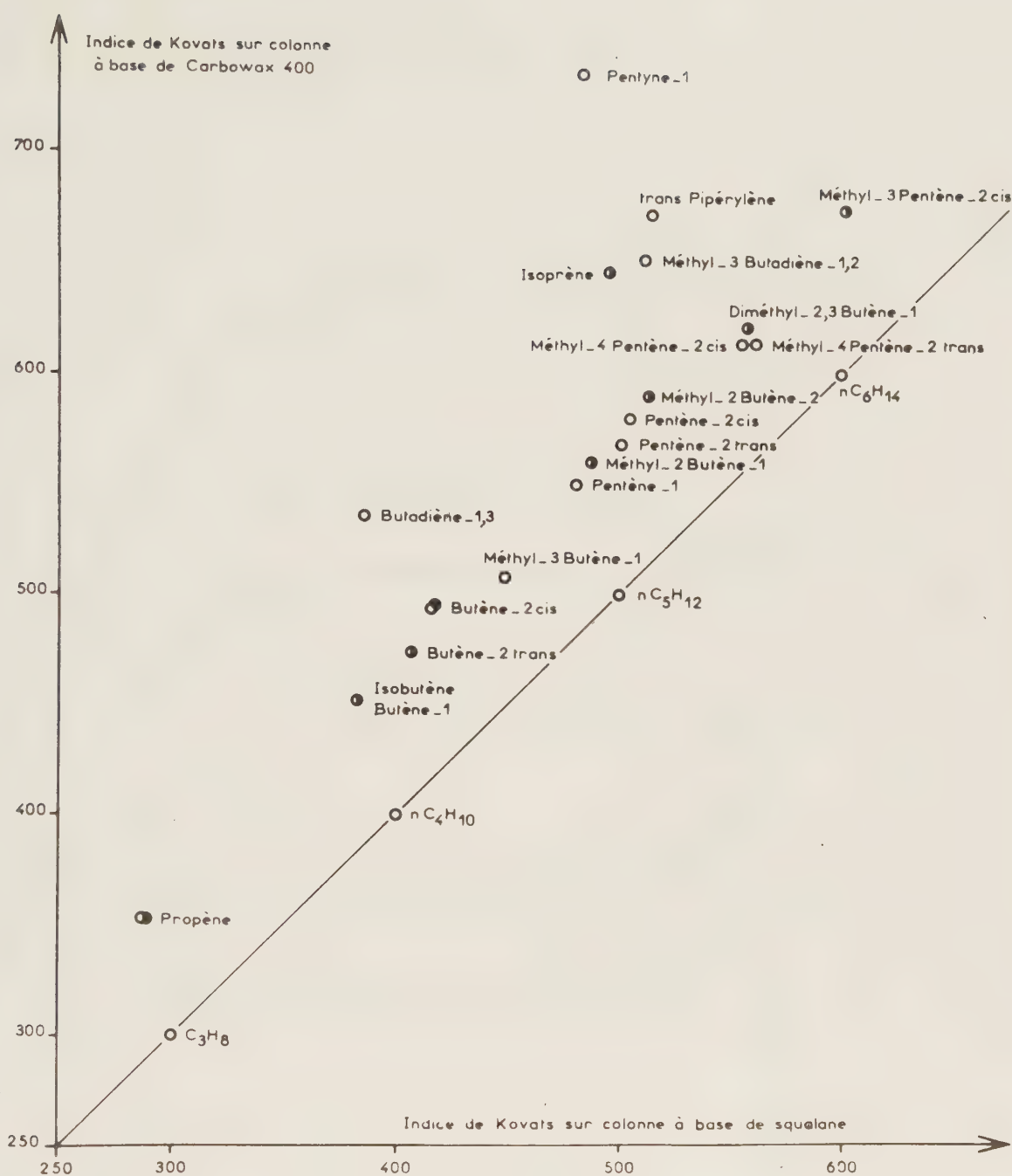


Figure 55

Identification sur deux colonnes de polarités différentes  
des produits de la réaction thermique  
du méthyl-3 pentène-2 cis

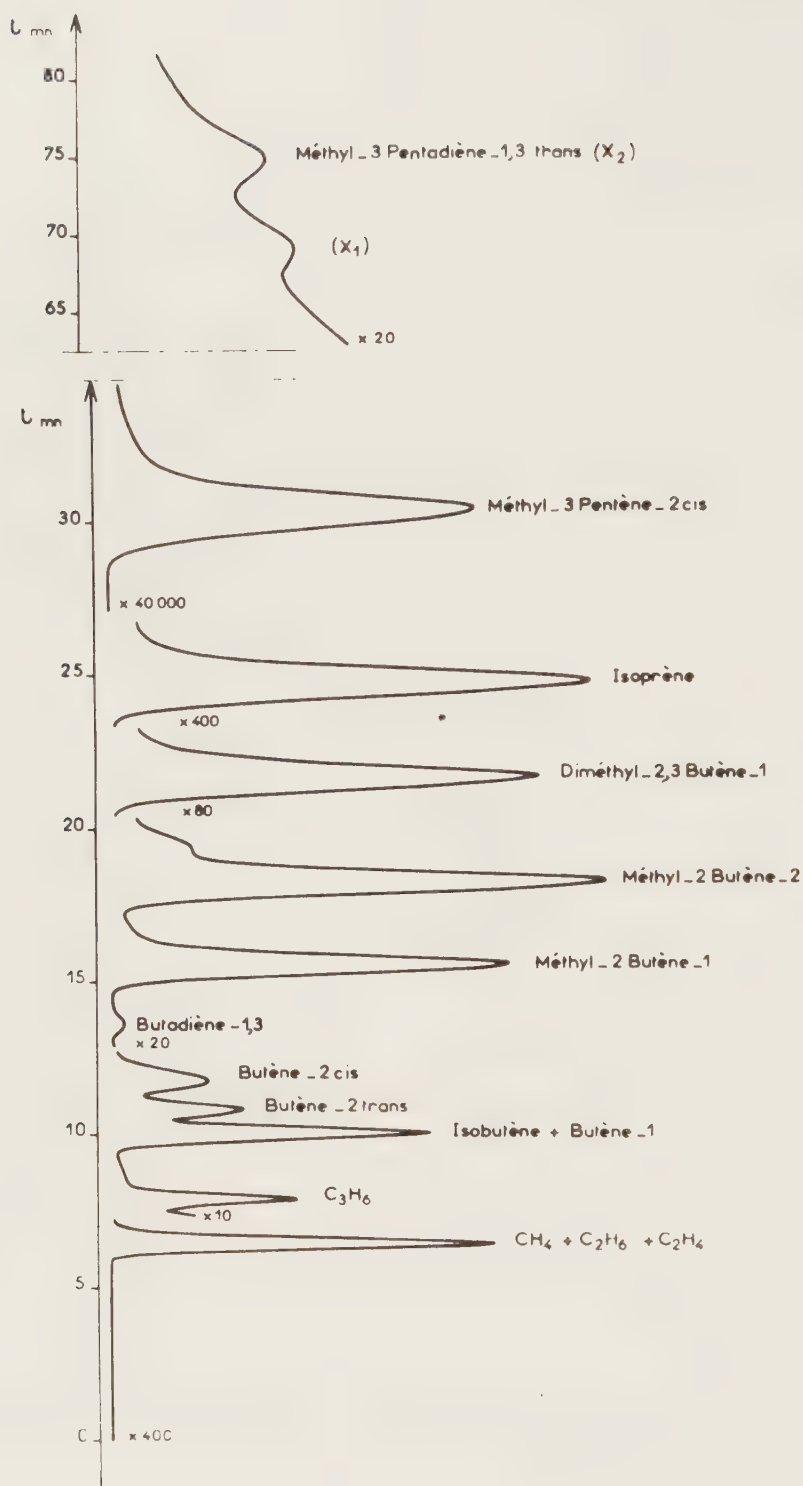


Figure 56

Chromatogramme de l'ensemble des produits  
de la réaction thermique

Colonne de "Firebrick" imprégné à 19 % de Carbowax 400

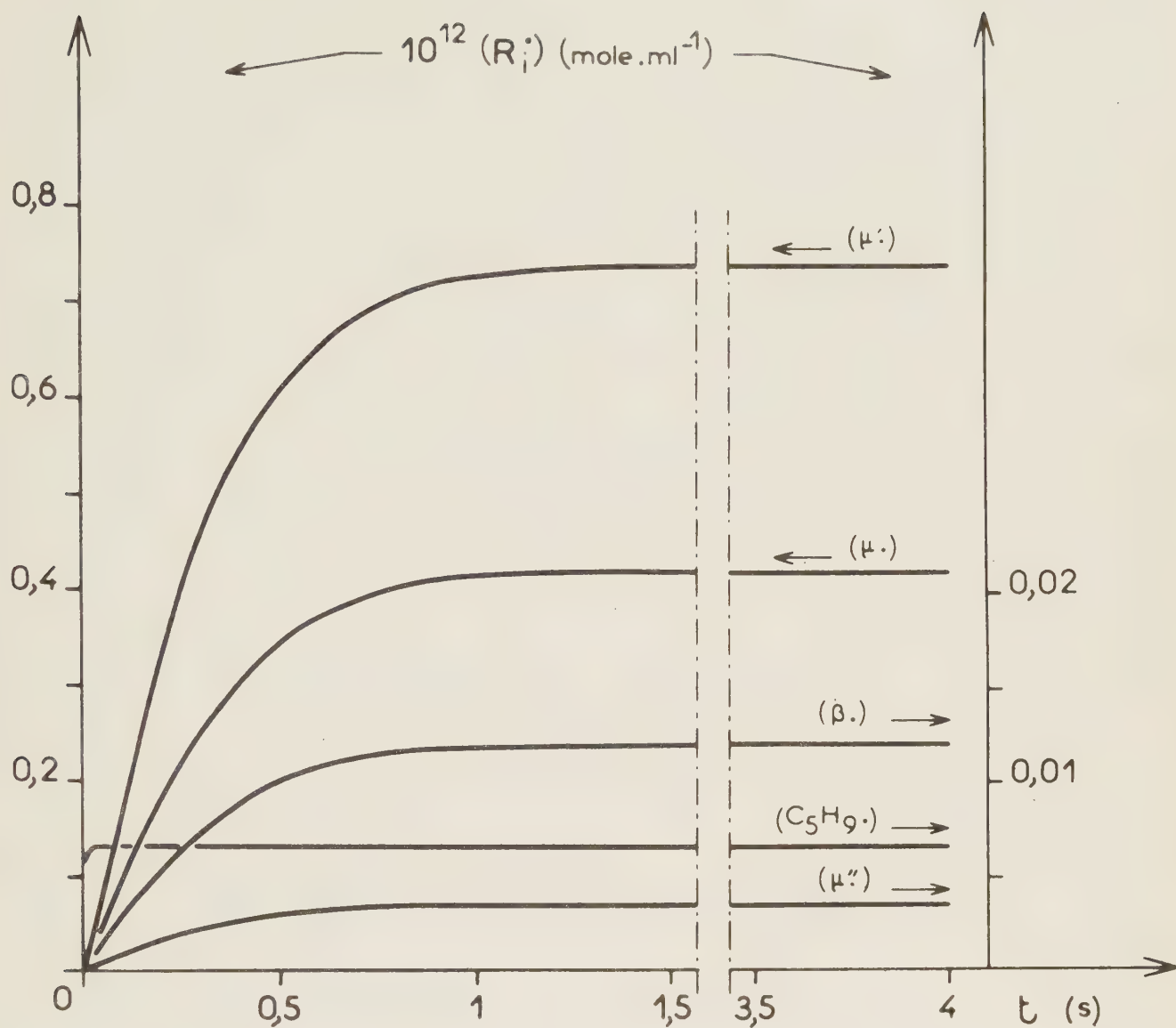


Figure 57

Evolution au cours du temps de la concentration des radicaux  $\text{C}_5\text{H}_9.$ ,  $\beta.$ ,  $\mu.$ ,  $\mu'$  et  $\mu''$  : courbes théoriques

$$T = 450^\circ\text{C}$$

$$C_0 = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{ml}^{-1}$$



DEUXIEME THESE

-:-:-

*Proposition de l'Université*

-:-:-

LES SPECTROSCOPIES DE PHOTOELECTRONS :

LEUR APPLICATION A L'ANALYSE DE GAZ



NOM DE L'ETUDIANT : GOUSTY Yvon

Nature de la thèse : Doctorat ès-Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

Nancy, le 2 Janvier 1973

Le Président du Conseil  
de l'Université de Nancy

18/1

J.-R. HELLUY





